



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**PRINCIPIO FENOMENOLÓGICO DEL COMPORTAMIENTO DIELECTRICO
DE UN HIDROGEL DE ALCOHOL POLIVINÍLICO**

**PHENOMENOLOGICAL PRINCIPLE DIELECTRICAL BEHAVIOUR OF
POLY(VINYL ALCOHOL) HYDROGEL**

MARTHA ELENA LONDOÑO LÓPEZ

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE MINAS

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

MEDELLÍN, 2011

**PRINCIPIO FENOMENOLÓGICO DEL COMPORTAMIENTO DIELECTRICO
DE UN HIDROGEL DE ALCOHOL POLIVINÍLICO**

MARTHA ELENA LONDOÑO LÓPEZ

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE MINAS**

**PRINCIPIO FENOMENOLÓGICO DEL COMPORTAMIENTO DIELÉCTRICO
DE UN HIDROGEL DE ALCOHOL POLIVINÍLICO**

MARTHA ELENA LONDOÑO LÓPEZ

Tesis para optar al título de Dra. en Ingeniería – Ciencia y Tecnología de Materiales

DIRECTORES

Dr. Juan Manuel Jaramillo Ocampo

Dr. Juan Manuel Vélez Restrepo

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE MINAS

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

MEDELLÍN, 2011

Nota de aceptación

Presidente del Jurado

Jurado

Jurado

Medellín, fecha

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo fue posible gracias al concurso de varias personas e instituciones.

Ante todo agradezco a mi familia por brindarme su apoyo y confianza.

A mis amigos y amigas por las palabras de ánimo con que siempre me acompañaron.

A mis directores de tesis Juan Manuel Jaramillo Ocampo y Juan Manuel Vélez Restrepo, con su presencia siempre abrieron nuevos caminos para que pudiera llegar a la meta.

Al Centro de Bioamateriales e Ingeniería Tisular de la Universitat Politècnica de València representado, principalmente, en los profesores Roser Sabater i Serra, José Luis Gómez Ribelles y Manuel Monleón Pradas quiénes con sus discusiones me permitieron entender el valor de la espectroscopia dieléctrica. Al profesor Andreu Balado de la Universidad de Jaume I por las pruebas de espectroscopia dieléctrica.

A la Escuela de Ingeniería de Antioquia y la Universidad CES por permitirme continuar mi formación académica.

A la Universidad Nacional de Colombia – sede Medellín por brindarme los espacios de discusión académica que facilitaron presentar esta tesis.

Al Supremo en cuya sabiduría deposito mi confianza.

RESUMEN

Los hidrogeles de alcohol polivinílico, PVA son estructuras tridimensionales muy investigadas dado su amplio espectro de aplicaciones en el área industrial y médica. Para optimizar y poder usar estos materiales en nuevas aplicaciones se requiere entender mejor su estructura y propiedades dieléctricas. Es por ello que en este trabajo se investigó el comportamiento dieléctrico de los hidrogeles de PVA obtenidos por la técnica congelamiento/descongelamiento, F/T. Las soluciones de PVA fueron sometidas a diferentes ciclos F/T y caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido, calorimetría diferencial de barrido, ensayos dinámico-mecánicos y espectroscopia de relajación dieléctrica, DRS. Los hidrogeles obtenidos exhibieron una morfología heterogénea, un fenómeno de relajación secundario a bajas temperaturas y procesos conductivos d.c. a altas temperaturas. Los modelos Cole –Cole y Havriliak –Negami representaron adecuadamente el comportamiento de estos hidrogeles.

Pabalabras clave: propiedades dieléctricas, hidrogeles, congelamiento/descongelamiento, espectroscopia dieléctrica.

ABSTRACT

Poly(vinyl alcohol)-PVA- hydrogels are tridimensional structures widely investigated due to their numerous industrial and medical applications. It can be necessary to understand their structure and dielectric properties in order to have optimal performance in new applications. In this respect, this work investigated the dielectric behavior of PVA hydrogels obtained by the freezing/thawing technique, F/T. PVA solutions were exposed to different F/T cycles and then examined by scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, mechanical dynamic assay and dielectric relaxation spectroscopy, DRS. The hydrogels exhibited heterogeneous morphology, one secondary relaxation phenomenon at low temperature and conductive d. c. processes a high temperature. Havriliak-Negami and Cole-Cole models could be used to represent the PVA dielectric behavior of PVA hydrogel.

KEYWORDS: dielectric properties, hydrogels, freezing/thawing, dielectric spectroscopy.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	i
RESUMEN	ii
ABSTRACT	iii
TABLA DE CONTENIDO	iv
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABLAS.....	x
INTRODUCCIÓN	1
1. FENÓMENOS DE RELAJACIÓN EN POLÍMEROS.....	4
1.1 INTRODUCCIÓN	4
1.2 DIELECTRICOS EN CAMPOS ESTÁTICOS	5
1.2.1 Constante dieléctrica de fases diluidas:.....	8
1.2.2 Modelo de Lorentz:	8
1.2.3 Modelo de Onsager	8
1.2.4 Modelo de Kirkwood –Fröhlich:	8
1.3 DIELECTRICOS EN CAMPOS ELÉCTRICOS VARIABLES CON EL TIEMPO	9
1.4 LA RELAJACIÓN DIELECTRICA.....	12
1.4.1 Modelo Debye	17
1.4.2 El efecto del campo local y la conductividad DC	19
1.4.3 Modelo Cole –Cole:	20
1.5 OTROS PROCESOS DE POLARIZACIÓN.....	21
1.6 RELACIÓN ENTRE LA TEMPERATURA Y LA PERMITIVIDAD COMPLEJA	23
1.7 ANÁLISIS DEL ESPECTRO DIELECTRICO.....	24
1.8 TEORÍA DE LA RELAJACIÓN MECÁNICA.....	25
1.8.1 Características del DMA	25
1.8.2 Modelos Mecánicos.....	27
1.8.3 Modelo de Maxwell	28
1.8.4 Modelo de Voigt.....	28
1.8.5 Modelos moleculares.....	29
1.9 RELACIÓN ENTRE LA RELAJACIÓN DIELECTRICA Y LA RELAJACIÓN MECÁNICA	29
1.10 ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS	30

1.10.1	Cristalización y orientación.....	31
1.10.2	Polímeros no conductores	33
1.11	DINÁMICA MOLECULAR EN SISTEMAS POLIMÉRICOS SEMICRISTALINOS ..	33
1.12	ESTRUCTURA QUÍMICA DE POLÍMEROS Y PROCESOS DE RELAJACIÓN DIELÉCTRICA.....	34
1.12.1	Propiedades dieléctricas de polímeros semicristalinos:	35
1.12.2	Conductividad en materiales semiconductores desordenados.....	36
1.13	LOS HIDROGELES DE ALCOHOL POLIVINÍLICO, PVA	36
1.14	ANTECEDENTES.....	39
2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	49
2.1	MATERIALES Y EQUIPOS	49
2.2	OBTENCIÓN DE LOS HIDROGELES	50
2.3	CARACTERIZACIÓN	52
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
3.1	CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS	54
3.1.1	Inspección visual – Apariencia de los geles	54
3.1.2	Microscopía Electrónica de barrido y Microscopía de Fuerza Atómica	55
3.2	PROPIEDADES TÉRMICO - MECÁNICAS	59
3.2.1	Análisis Calorimétrico.....	59
3.2.2	Análisis dinámico-mecánico	61
3.3	Resultados espectroscopía dieléctrica	64
3.3.1	Discusión propiedades dieléctricas	80
3.3.2	Ajuste de curvas	90
3.3.3	Comportamiento dieléctrico de muestras hidratadas.....	95
4.	DISCUSIÓN GENERAL.....	97
5.	CONCLUSIONES.....	101
6.	RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS	103
	BIBLIOGRAFÍA	105
	ANEXO 1.....	113
	ANEXO 2.....	114
	ANEXO 3.....	119
	ANEXO 4.....	120

ANEXO 5.....	121
---------------------	------------

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO I

Figura 1.1. Representación del modelo Debye. Tomado de (Kremer y Schönhals 2003, 61)	19
Figura 1.2. Fenómenos asociados a la relajación	22
Figura 1.3. Representación Cole-Cole de los modelos a) Debye, b) Cole-Cole, c) Davison –Cole y d) Havriliak-Negami (Tomado de Asami 2002)	22
Figura 1.4. Diferencias entre DMA y DRS	30
Figura 1.5. Representación de la estructura de un polímero entrecruzado (Tomado de McCrum, Buckley y Bucknall, 1988, 39)	32
Figura 1.6. Representación de la estructura plegada de un polímero semicristalino. (Tomado de Hassan, Ward y Peppas 2000)	33
Figura 1.7. Representación de las tres fases de un hidrogel. (Modificado de Li, Luo y Lam. 2007)	37

CAPITULO II

Figura 2.1. Representación del proceso de obtención de los hidrogeles de PVA: a) Obtención de la solución, b) Servido en moldes, c) Ciclos F/T, d) Muestras en moldes para secado, e) Proceso de secado, f) Muestras al finalizar los ciclos (hidrogel), g) Muestra después del secado (Xerogel)	52
Figura 2.2. Diagrama de flujo del proceso experimental	54

CAPITULO III

Figura 3.1. Características visuales de los hidrogeles y xerogeles de PVA	55
Figura 3.2a. SEM a 1000 aumentos de muestras a) SC, b) 4C, c) 6C, d) 8C e) 12C.	57
Figura 3.2a'. SEM a 5000 aumentos de muestras a) SC, b) 4C, c) 6C, d) 8C e) 12C.	58
Figura 3.3. AFM de PVA 12C	60
Figura 3.4. Espectro termo-mecánico de muestras de PVA a) Tan δ y b) Modulo E'	62

Figura 3.5. Espectro permitividad real, ϵ' , como función de la frecuencia de xerogeles de PVA a. SC, b. 4C, c. 8C, d. 12C para temperaturas entre -50 °C y 0 °C.	67
Figura 3.6. Espectro permitividad real, ϵ' , como función de la frecuencia de xerogeles de PVA a. SC, b. 4C, c. 8C, d. 12C para temperaturas entre 30 °C y 70 °C.	68
Figura 3.7. Espectro permitividad imaginaria, ϵ'' , como función de la frecuencia de xerogeles de PVA a. SC, b. 4C, c. 6C, d. 8C y e. 12C para temperaturas entre -50 °C y 10 °C.	70
Figura 3.8. Espectro permitividad imaginaria, ϵ'' , como función de la frecuencia de xerogeles de PVA a. SC, b. 4C, c. 8C, d. 12C para temperaturas entre 30 °C y 50 °C.	72
Figura 3.9. Espectro Módulo imaginario, M'' , como función de la frecuencia de xerogeles de PVA a. SC, b. 4C, c. 8C, d. 12C para temperaturas entre -50 °C y 10 °C	73
Figura 3.10. Espectro Módulo imaginario, M'' , como función de la frecuencia de xerogeles de PVA a. SC, b. 4C, c. 8C, d. 12C para temperaturas entre 0 °C y 80 °C.	75
Figura 3.11. Espectro Módulo imaginario, M'' , como función de la temperatura de xerogeles de PVA a. SC, b. 4C, c. 8C, d. 12C para frecuencias entre 10 Hz y 10 ³ kHz.	76
Figura 3.12. Representación Cole-Cole para las muestras 4C, 6C, 8C y 12C para a. -50 y b. 45 °C	77
Figura 3.13. Representación del Log. de la conductividad real como función de la frecuencia para las muestras a. SC, b. 4C, c. 6C d. 8C y e. 12C a temperaturas entre -50 °C y 80 °C	78
Figura 3.14. Representación del Log. de la conductividad imaginaria como función de la frecuencia para las muestras a. SC, b. 4C, c. 6C d. 8C y e. 12C a temperaturas entre -50 °C y 80 °C	79
Figura 3.15. Representación de log de $\tau_{\text{máx}}$ en función de 1/1000T(K) para	81

la relajación β para las muestras SC, 4C, 6C	
Figura 3.16. Espectro tomado a 40 °C para la muestra 4C, al lado izquierdo ϵ'' y al lado derecho M'' .	84
Figura 3.17. Dependencia de la temperatura de ΔM	86
Figura 3.18. Dependencia de la conductividad d.c con la temperatura para los xerogeles SC, 4C, 6C, 8C y 12C.	88
Figura 3.19. Representación VTF modificada para clasificación frágil/débil de las muestras SC, 4C, 6C, 8C y 12C (frecuencia de 39,11Hz).	89
Figura 3.20. Dependencia de la conductividad d.c con la temperatura para los xerogeles SC, 4C, 6C, 8C y 12C según la el modelo VTF.	90
Figura 3.21. Variación de M'' en función de la frecuencia para las muestras SC, 4C, 6C, 8C y 12C a -50 °C. Las curvas solidas corresponden los datos ajustados según H-N. Las demás curvas corresponden a los datos experimentales.	93
Figura 3.22. Variación de M'' en función de la frecuencia para las muestras SC, 4C, 6C, 8C y 12C a -50 °C - -30 °C . Las curvas solidas corresponden los datos ajustados según H-N. Las demás curvas corresponden a los datos experimentales.	95
Figura 3.23. Permitividad y pérdidas dieléctricas de los hidrogeles de PVA de 4 ciclos a temperatura 25°C.	96
CAPITULO IV	
Figura 4.1. Modelo representativo de la estructura polar de un hidrogel de PVA	100

LISTA DE TABLAS

CAPITULO I

Tabla 1.1. Modelos para el cálculo de la constante dieléctrica. Tomado de Abella y Martínez, 1984, 72)	10
Tabla 1.2. Formalismos para la relajación dieléctrica.	18

CAPITULO III

Tabla 3.1. Propiedades térmicas de los xerogeles de PVA	60
Tabla 3.2. Ajustes para la región lineal de ϵ'' en función de la frecuencia para las muestras SC, 4C, 6C, 8c y 12C a 30 °C.	71
Tabla 3.3. Parámetros obtenidos a partir de la conductividad d.c.	91
Tabla 3.4. Parámetros de ajuste según H-N para la relajación secundaria de las muestras SC, 4C, 6C 8C y 12C.	94

INTRODUCCIÓN

Los requerimientos cada vez más exigentes de nuevos materiales para aplicaciones en medicina, biotecnología y la industria en general precisan del entendimiento de la estructura y comportamiento de dichos materiales. Los hidrogeles son materiales novedosos que demanda dilucidar su estructura y estudiar sus diferentes propiedades para lograr su óptimo aprovechamiento. El entendimiento del comportamiento dieléctrico de hidrogeles de alcohol polivinílico obtenidos por la técnica de congelamiento/descongelamiento aporta luces para su aplicación en diferentes campos de la tecnología especialmente aprovechando sus propiedades de “material inteligente”.

Dos líneas de interés para el desarrollo de dispositivos electrónicos, microelectrónicos y biosensores confluyen en este estudio a saber, los nuevos materiales conocidos como los hidrogeles y las propiedades dieléctricas de la materia. El diseño y desarrollo de dichos dispositivos está fuertemente ligado a propiedades tales como la constante dieléctrica y el factor de disipación. Desde un punto de vista fundamental la investigación de las propiedades dieléctricas permite una importante aproximación en el entendimiento de la estructura de los hidrogeles. En conjunto, las propiedades dieléctricas y su relación con la estructura de la materia dan sentido al desarrollo de esta área del conocimiento y facilita a los diseñadores de la tecnología tener información adecuada para sus desarrollos.

Entre los diferentes aportes que se han hecho al campo de las propiedades dieléctricas de los polímeros destacan dos textos publicados con una diferencia de 36 años entre sí y que recogen todas las contribuciones y estudios realizados en sus correspondientes épocas. El primero publicado por McCrum, Read y Williams en 1967 recoge las principales teorías desarrolladas en su época y da cuenta de una gran variedad de polímeros a los que se les había establecido sus propiedades dieléctricas y dinámico-mecánicas. Ya para el 2003 Kremer y Schönhals presentan su libro donde hacen una amplia recopilación y discusión sobre las teorías y avances en las técnicas que dan cuenta de las propiedades dieléctricas de una gran variedad de sistemas poliméricos. Relacionado con las propiedades dieléctricas de los hidrogeles se destacan los trabajos de Pissis y colegas reportados desde 1974. Respecto a estudios de las propiedades dieléctricas del alcohol polivinílico, PVA, aparecen trabajos desde 1959 presentados por Ishida y colaboradores. Para este mismo material en forma de hidrogel son pocos los estudios que se encuentran y hasta nuestro conocimiento no se encuentran reportados estudios de hidrogeles de PVA entrecruzados por la técnica física de congelamiento/ descongelamiento. En el ámbito nacional se encuentran algunos trabajos sobre impedanciometría aplicados a casos de corrosión y a tejidos biológicos. En el país es difícil encontrar estudios relacionados con propiedades dieléctricas y fenómenos de relajación en polímeros. Dado el rol tan importante que juegan las propiedades dieléctricas de sistemas poliméricos en el desarrollo de aplicaciones tales como capacitores de altas prestaciones, componentes para sistemas eléctricos y electrónicos y dispositivos para el área biológica y médica se hace necesario investigar el comportamiento dieléctrico de los hidrogeles de PVA sintetizados por la técnica de congelamiento/descongelamiento – F/T – y así poder proponer y lograr, a futuro, la funcionalidad de este material como componente esencial de un dispositivo médico. En este contexto se plantea formular el principio fenomenológico que explica el comportamiento dieléctrico de un hidrogel de PVA obtenido por la técnica F/T.

El proceso seguido en el desarrollo de esta investigación se partió de la obtención de los hidrogeles de PVA usando una técnica física, se caracterizaron sus propiedades morfológicas, térmica y termo-mecánicas y se determinaron sus características dieléctricas usando espectroscopia de relajación dieléctrica, DRS. Luego, los resultados obtenidos se analizaron a la luz de los modelos de la permitividad dieléctrica, ϵ^* , el módulo dieléctrico, M'' y la conductividad, σ^* . El análisis de los resultados dio cuenta de cómo este material tiene una respuesta dieléctrica compleja que demanda varios enfoques para su entendimiento y que la respuesta conductiva domina los procesos de relajación del material.

Este informe se ha organizado de la siguiente manera: en la sección 2 se presenta el soporte teórico del tema y los aportes realizados por diferentes autores sobre propiedades dieléctricas de hidrogeles y materiales relacionados. En la sección tres se plantea el desarrollo experimental. En las últimas secciones se abordan los resultados y discusiones para llegar finalmente a las conclusiones y algunas proyecciones de trabajos futuros.

Los resultados parciales de esta investigación se han presentado en: XI Simposio Latinoamericano y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros, SLAP 2008. European Polymer Congress 2011 y XII Congress of the Specialized Group of Polymers y se publicó un primer artículo en la Revista Dyna 2011 (Dyna, Año 78, Nro. 165, pp. 132137. Medellín, Febrero de 2011. ISSN 00127353).

1. FENÓMENOS DE RELAJACIÓN EN POLÍMEROS

1.1 INTRODUCCIÓN

Los polímeros son materiales con una historia reciente pero sus aplicaciones se han extendido a todos los campos de la industria. El descubrimiento de los polímeros semiconductores en la década de los años 50s y de los polímeros con conductividad semejante a la de los metales, marcó un hito en la historia de los materiales y con ello se inició una gran variedad de investigaciones tanto para su aplicación en la industria como para develar su fenomenología. Una de las propiedades que se requiere entender para poder aplicar los polímeros en áreas tales como la electrónica está relacionada con la respuesta dieléctrica que tienen, ya que ella provee información fundamental sobre su estructura y posibilidades de aplicación.

Los polímeros son, en su mayoría, de naturaleza dieléctrica. Un dieléctrico es un material que permite el flujo de campo eléctrico pero no de partículas, incluidos los electrones. Así, un dieléctrico se considera un material no conductor o aislante. No existe una clara demarcación entre dieléctricos y semiconductores más se puede establecer que, los diferencia su conductividad ($<10^{-11} \text{ Sm}^{-1}$ para aislantes y entre 10^{-3} a 10^4 Sm^{-1} para semiconductores) y el tipo de portador de carga. En los semiconductores estos portadores se originan primordialmente por excitación térmica en el volumen en tanto que, para los

materiales dieléctricos provienen de otras fuentes diferentes a la excitación térmica incluyendo inyección de portadores de carga desde contactos eléctricos, excitación óptica, etc.

El fenómeno dieléctrico incluye la polarización eléctrica espontánea e inducida, los procesos de relajación y el comportamiento de los portadores de carga responsables de las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales. Los portadores de carga en los dieléctricos surgen a partir de varios defectos estructurales y químicos y su interacción con portadores de carga inyectados desde los contactos eléctricos u otra fuente de excitación son fundamentales para explicar el fenómeno dieléctrico.

Otras propiedades, de especial importancia, que se requieren estudiar en los polímeros están relacionadas con su respuesta termo-mecánica ya que ellas determinan las posibilidades de aplicación de estos materiales. Mediante análisis dinámico mecánico es posible determinar tanto las cualidades termo-mecánicas de los polímeros como su comportamiento molecular. Es en este último sentido que los métodos dieléctricos y termo-mecánicos son comparables.

En este capítulo se presentarán los conceptos básicos, teorías y modelos fundamentales utilizados en el estudio del fenómeno dieléctrico y termo-mecánico en polímeros.

1.2 DIELECTRICOS EN CAMPOS ESTÁTICOS

Todos los fenómenos dieléctricos tienen su origen en la fuerza eléctrica, la cual se debe principalmente a la interacción entre cargas. La acción de la fuerza tiende a reducir la energía potencial de un sistema eléctricamente sometido a tensión a un mínimo (Kao, 2004, 41).

De acuerdo a la teoría electromagnética, desde el punto de vista macroscópico, un dieléctrico se caracteriza por su constante dieléctrica ϵ , la cual relaciona la densidad de flujo eléctrico con el campo eléctrico de acuerdo a la expresión:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1)$$

Donde \mathbf{D} es el desplazamiento eléctrico del material, \mathbf{P} es la polarización, ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$). Esta es la ecuación fundamental del campo eléctrico que aplica para cualquier punto en un medio isotrópico. La cantidad $\epsilon \epsilon_0$ es la permitividad absoluta del material y ϵ es propiamente la permitividad relativa.

Desde el punto de vista microscópico, un campo eléctrico aplicado a la materia induce un momento de dipolo en cada molécula individual, cuya magnitud depende del campo eléctrico local, \mathbf{E}^L , en cada molécula y se expresa como:

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E}^L \quad (2)$$

La constante de proporcionalidad α se llama la polarizabilidad de la molécula y es una medida del grado de polarización de un átomo o grupo de átomos en la presencia de un campo (Albella y Martínez, 1984, 53). El momento de dipolo está en la dirección del campo aplicado para moléculas isotrópicas. El momento de dipolo total por unidad de volumen y la polarización \mathbf{P} , se relaciona con el número de moléculas por unidad de volumen N_0 así:

$$\mathbf{P} = N_0 \alpha \mathbf{E}^L \quad (3)$$

α es una magnitud de carácter microscópico, mientras el vector polarización es de carácter macroscópico, y es la sumatoria de todas las contribuciones de todos los tipos de polarización.

La polarización en un material puede ser de tres tipos: electrónica (también llamada polarización óptica) la cual se genera debido a que el campo eléctrico causa un desplazamiento del centro de masa original de la nube electrónica respecto al centro atómico positivo, (esto sucede aún a bajas frecuencias). La polarización atómica (o polarización iónica o polarización vibracional) ocurre por la distorsión de la vibración normal del arreglo atómico debido al desplazamiento relativo de los iones o átomos de la red (Kao, 2004, 58). En general el tiempo requerido para la polarización y despolarización electrónica y atómica es muy corto (entre 10^{-15} y 10^{-12} s aproximadamente (Kao pág 89)). Este proceso de polarización también se llama proceso de resonancia ya que involucra modos de vibración.

Por último la polarización puede involucrar movimiento de cargas ya sea por orientación o por la migración de cargas (ya sea por saltos o polarización de la carga espacial). La primera se conoce como polarización orientacional, en ella las moléculas que ya poseen momentos de dipolos permanentes tienden a alinearse con el campo eléctrico aplicado dando una polarización neta en tal dirección. El tiempo requerido para la polarización y despolarización orientacional, es muy grande y varía en un amplio rango, dependiendo del sistema dieléctrico. Cuando un sistema se excita por causa de una acción externa aparece otra acción restauradora que tiende a llevar el sistema a su estado de equilibrio original (Kao, 2004, 87). La rapidez a la cual la polarización avanza hacia su estado de equilibrio es proporcional al grado de desviación del estado de equilibrio y el tiempo involucrado en este proceso se denomina tiempo de relajación, τ (Blyte y Bloor 2005, pág. 61).

Para el cálculo de la constante dieléctrica se han planteado varios modelos que se presentan a continuación.

1.2.1 Constante dieléctrica de fases diluidas:

En el modelo de fases diluidas se considera que la interacción eléctrica entre las moléculas es pequeña comparada con la interacción con el campo eléctrico externo, es decir, el campo eléctrico local, E_{loc} , que actúa sobre las moléculas es igual al campo eléctrico macroscópico en el interior del dieléctrico, E . Este modelo es aplicable a gases y soluciones diluidas de líquidos polares en líquidos no polares (en este caso la polarizabilidad del disolvente se considera despreciable) y a materiales dipolares en campos AC de alta frecuencia (Kao, 2004, 80).

1.2.2 Modelo de Lorentz:

Este modelo se aplica a fases condensadas. En esta fase la proximidad de las moléculas es tan grande que el campo local que actúa sobre las moléculas puede diferir considerablemente del campo macroscópico medio en el interior del dieléctrico. En estas condiciones la interacción dipolo-dipolo crea un campo que se debe tener en cuenta en el cálculo de la constante dieléctrica.

1.2.3 Modelo de Onsager

Onsager considera el efecto del campo de reacción del dipolo en el cálculo de la permitividad dieléctrica, el cual no es tenido en cuenta en el modelo de Lorentz. Este campo se origina por el hecho de que un dipolo crea un campo eléctrico que tiende a alinear el resto de los dipolos próximos en la dirección de las líneas de fuerza del campo. Estos dipolos, una vez alineados, crean un campo no nulo sobre el dipolo de partida.

1.2.4 Modelo de Kirkwood –Fröhlich:

Para describir el comportamiento dieléctrico de un sistema de moléculas pequeñas con orientación dipolar intermolecular correlacionadas Kirkwood y Fröhlich proponen un modelo que tiene en cuenta la interacción de corto alcance entre moléculas vecinas y la deformación de la polarización. Así la constante dieléctrica calculada se ajusta más a la realidad.

La tabla 1.1 resume los modelos anteriores. $E_r = E_{\text{reacción}}$ el campo ejercido por los dipolos orientados sobre el dipolo que dio origen a la orientación. E_i es el campo en el interior del material. A es un factor que da cuenta del efecto producido por el campo local, g es un término de proporcionalidad del campo eléctrico en el interior de un dieléctrico, ϵ_s y ϵ_∞ son las constantes dieléctricas estática y a altas frecuencias respectivamente y E^L el campo eléctrico local.

1.3 DIELÉCTRICOS EN CAMPOS ELÉCTRICOS VARIABLES CON EL TIEMPO

Cuando un material se somete a un campo eléctrico variable en el tiempo responde polarizándose. Dicha respuesta dinámica nos provee mucha información sobre la estructura y comportamiento dieléctrico del material, de utilidad tanto en estudios básicos del mismo como también en aplicaciones tecnológicas. La respuesta dinámica de un material puede obtenerse en el dominio del tiempo o de la frecuencia, por la facilidad del manejo de los datos se recomienda este último. En este dominio se mide, principalmente, la constante dieléctrica en un campo alterno a varias frecuencias (Kao, 2004, 86). La respuesta en función de la polarización es lenta y varía en un amplio rango de frecuencia. Dependiendo del material dieléctrico dicho proceso de polarización, algunas veces, es llamado relajación.

Tabla 1.1. Modelos para el cálculo de la constante dieléctrica. (Tomado de Albella y Martínez, 1984, 73)

Modelo	Aplicación	Factor A en $\epsilon_s - \epsilon_\infty = A \frac{N\mu^2}{3kT}$	E^L
Fases diluidas	Gases y soluciones muy diluidas	1	E
Lorentz (Clausius-Mosotti)	Fases condensadas: moléculas no polares.	$\frac{(\epsilon_s + 2\epsilon_\infty)(\epsilon_\infty + \epsilon_0)}{9\epsilon_0}$	$E + \frac{P}{3\epsilon_0}$
Onsager	Fases condensadas: moléculas polares, (sin asociación)	$\frac{\epsilon_s(\epsilon_\infty + 2\epsilon_0)^2}{3\epsilon_0^2(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}$	$E_i + E_r$
Kirkwood y Frohlich	Fases condensadas: moléculas polares, (con asociación)	$g \frac{\epsilon_s(\epsilon_\infty + 2\epsilon_0)^2}{3\epsilon_0^2(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}$	$g(E_i + E_r)$

Sea un campo eléctrico \mathbf{E} variable en el tiempo, de frecuencia angular ω y amplitud E_0 :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega t \quad (4)$$

Si este campo se aplica en un dieléctrico, se produce una polarización que cambia en dirección, y si la frecuencia es suficientemente alta, la orientación de cualquier dipolo presente en el material, estará inevitablemente retrasada respecto al campo eléctrico aplicado. Este retraso se puede expresar matemáticamente como un retraso en la fase δ del desplazamiento:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (5)$$

La ecuación 5 puede reescribirse como:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_1 \cos \omega t + \mathbf{D}_2 \sin \omega t \quad (6)$$

Con

$$\mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_0 \cos \delta \quad y \quad \mathbf{D}_2 = \mathbf{D}_0 \sin \delta \quad (7)$$

Ello conduce a definir dos permitividades relativas:

$$\epsilon' = \frac{D_1}{\epsilon_0 E_0} \quad (8)$$

$$\epsilon'' = \frac{D_2}{\epsilon_0 E_0} \quad (9)$$

Combinado las ecuaciones 8 y 9 se obtiene:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (10)$$

Así podemos expresar la permitividad como una cantidad compleja:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (11)$$

Con ϵ' la parte real de la permitividad que expresa la capacidad de almacenar energía del sistema y ϵ'' representa la energía disipada en el sistema y es conocida como el factor de pérdida dieléctrica (Asami, 2002).

1.4 LA RELAJACIÓN DIELECTRICA

Un material dieléctrico ante una perturbación como lo es un campo eléctrico dependiente del tiempo, $\mathbf{E}(t)$, responde con su polarización, $\mathbf{P}(t)$. En el caso de una respuesta lineal,

$$P(t) = P_{\infty} + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \varepsilon(t - t') \frac{d\vec{E}}{dt'} dt' \quad (12)$$

Donde $\varepsilon(t)$ es la función dieléctrica dependiente del tiempo y P_{∞} comprende todas las polarizaciones que se generan a partir de la polarización inducida (polarización electrónica, atómica, orientacional). Esta ecuación se basa en el principio de linealidad (la respuesta del sistema a dos perturbaciones es la suma de las dos reacciones) y la causalidad (la respuesta en el tiempo t , es causada únicamente por las perturbaciones del pasado). $\varepsilon(t)$ se puede medir directamente como la respuesta causada por una función de campo eléctrico de tipo escalón.

La polarización es una variable termodinámica intensiva y por tanto $\varepsilon(t)$ es una complianza generalizada. Esta afirmación implica que si se comparan diferentes métodos experimentales una complianza generalizada, por ejemplo el modulo, podría ser comparado con una complianza.

La función de polarización para un sistema sometido a un campo eléctrico $\mathbf{E}(t)(\omega) = E_0 \exp(-i\omega t)$ es:

$$P(t)(\omega) = \varepsilon_0 (\varepsilon^*(\omega) - 1) \vec{E}(t)(\omega) \quad (13)$$

$$\text{Con} \quad \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$$

La relación entre $\varepsilon^*(\omega)$ y $\varepsilon(t)$ está dada por la transformada de Laplace:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty - \int_0^\infty \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (14)$$

La rigidez dieléctrica se define como:

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \Delta\varepsilon = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\omega) d\ln\omega \quad (15)$$

Ya se dijo que la función dieléctrica dependiente del tiempo $\varepsilon(t)$ o la función dieléctrica compleja ε^* son complianzas generalizadas. El módulo relacionado se denomina módulo eléctrico $M(t)$, en el dominio del tiempo, y módulo eléctrico complejo $M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega)$, en el dominio de la frecuencia, con M' y M'' las partes real e imaginaria del módulo. La relación entre la complianza y el módulo está dada por la ecuación 16 en donde $\delta(t)$ es la función de Dirac.

$$\int_{-\infty}^\infty M(t - \tau) \varepsilon(\tau) d\tau = \delta(t) \quad (16)$$

En el dominio de la frecuencia

$$M^*(\omega) \varepsilon^*(\omega) = 1 \quad (17)$$

Con

$$M'(\omega) = \frac{\varepsilon'(\omega)}{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} \quad (18)$$

y

$$M''(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} \quad (19)$$

Las variables termodinámicas que caracterizan los materiales macroscópicos, entre ellas la polarización, son valores promedios. Estos valores fluctúan alrededor de su valor medio debido a los movimientos térmicos estocásticos de las partículas. La función de auto correlación de la función de polarización $\phi(\tau)$ está dada por:

$$\phi(\tau) = -\frac{1}{k_B T} \frac{\varepsilon(\tau) - 1}{\Delta\varepsilon} \quad (20)$$

La respuesta macroscópica se relaciona con la fluctuación microscópica por la anterior ecuación. (Kremer y Schönhals, 2003, 17)

Modelos de análisis de la relajación dieléctrica: La función de polarización es, en principio, una función de todas las coordenadas q y los momentos p . El Hamiltoniano describe la energía del sistema:

$$H = H_0 + H_1(t) \quad (21)$$

con $H_1 = \vec{H}(q, \vec{p})E(t)$

Donde H_0 es la energía de equilibrio del sistema y H_1 representa la energía de una pequeña fluctuación. La función de correlación de la fluctuación de la polarización es:

$$\langle P(0)|P(\tau) \rangle = \int d\vec{p} \int d\vec{q} \vec{P}(\vec{q}, \vec{p}) f(\vec{q}, \vec{p}) \quad (22)$$

$$\text{Con } f(\vec{q}, \vec{p}) = Q^{-1} \exp \left[-\frac{H(q,p)}{k_B T} \right] \quad (23)$$

y Q la función de partición del sistema.

La función de correlación de la fluctuación de la polarización es difícil de evaluar ya que en muy raros casos se conoce la polarización como función de todas las coordenadas y momentos. Por lo tanto se han tenido que desarrollar modelos para describir el fenómeno de relajación y obtener información a partir de él.

Dado que la polarización de un sistema es la sumatoria de la polarización electrónica, atómica y orientacional (ignorando la polarización por saltos) y la producida por la carga espacial y considerando que las dos primeras son instantáneas, prácticamente constantes para todas las frecuencias (desde 0 hasta 10^{12} Hz) y no producen retrasos en el tiempo, se puede escribir:

$$P = P_{\infty} + P_o = (\epsilon_{r\infty} - 1)\epsilon_o E + (\epsilon_{rs} + \epsilon_{r\infty})\epsilon_o E \quad (24)$$

Con P_{∞} asumiendo la polarización electrónica y atómica, $\epsilon_{r\infty}$ y ϵ_{rs} corresponden a las contribuciones de la polarización electrónica y atómica en $t \approx \infty$ y en $t = 0$, respectivamente. P_o está retrasado respecto al campo eléctrico E , presentándose una diferencia de fase entre P_o y E .

Suponiendo que la polarización orientacional tarda un tiempo para responder al campo eléctrico aplicado, y que al remover esta perturbación haciendo $E=0$ en $t=0$, la polarización decae a una tasa proporcional a su carga a partir de su estado de equilibrio se puede escribir:

$$\frac{dP_o(t)}{dt} = -\frac{P_o(t)}{\tau_o} \quad (25)$$

Donde τ_o es el tiempo de relajación macroscópico característico. Usando las condiciones de frontera $t = 0$, $P_o = (\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty})\epsilon_o E$, la solución de esta ecuación es:

$$P_o(t) = (\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty})\epsilon_o E \exp\left(-\frac{t}{\tau_o}\right) \quad (26)$$

Que puede expresarse como la función de correlación generalizada como:

$$\phi(t) = \frac{1}{\tau_o} \exp\left[-\frac{(t-u)}{\tau_o}\right] \quad (27)$$

De la ecuación para P_o y dado que la constante dieléctrica y su componente imaginaria tienen el mismo mecanismo de polarización, se puede establecer una relación entre ellas, así:

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(u)u}{u^2 - \omega^2} du \quad (28)$$

$$\epsilon''(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [\epsilon'(u) - \epsilon'_\infty] \frac{\omega}{u^2 - \omega^2} du \quad (29)$$

Estas expresiones se conocen como las relaciones Kramer-Kronig, mediante ellas es posible calcular la componente real de la constante dieléctrica para una frecuencia dada cuando se conoce la variación en todo el espectro de frecuencia de la componente imaginaria y, a la inversa.

En todos los materiales la constante dieléctrica depende de la frecuencia y se presentan pérdidas dieléctricas, y fenómenos de absorción y dispersión (Kao, 2004, 92). Para caracterizar detalladamente la posición, la forma, y la intensidad dieléctrica de un pico de

pérdida se usan métodos de evaluación basados en diferentes formalismos. Los modelos de uso más común se resumen en la tabla 1.2:

1.4.1 Modelo Debye

El modelo de Debye se basa en las siguientes suposiciones: 1. La función decaimiento es exponencial y considera solamente un tiempo de relajación τ_0 . 2. La interacción entre partículas es despreciable (el modelo es válido únicamente si se cumple que $\epsilon_s - \epsilon_\infty < 1$, lo cual solo se cumple en soluciones diluidas). 3. El campo local es igual al campo eléctrico aplicado. 4. La conductividad del material es despreciable y 5. Todos los dipolos tienen el mismo tiempo de relajación.

En un diagrama Argand (Cole-Cole) el modelo Debye es representado por un semicírculo. Una esquematización de la propuesta de Debye se puede ver en la figura 1.1, con $\omega_p = 2\pi\nu_p$ la tasa de relajación característica a la frecuencia de la máxima pérdida ν_p .

Otras características del modelo de Debye son (Raju, 2003, 3.3)

1. Para valores pequeños de $\omega\tau$, la parte real $\epsilon' \approx \epsilon_s$ debido al término cuadrático en el denominador de la ecuación de Debye, ϵ'' es pequeño por la misma razón. Si, $\omega\tau = 0$ se da $\epsilon'' = 0$, lo que implica un voltaje AC como es de esperarse.
2. Para valores grandes de $\omega\tau$, $\epsilon' = \epsilon_\infty$ y ϵ'' es pequeño.

Tabla 1.2. Formalismos para la relajación dieléctrica.

Formalismo	Permitividad compleja	Permitividad real e imaginaria
Debye	$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}$ $\omega_o\tau_o = 1$	$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$ $\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$
Cole - Cole	$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}$ $0 < \alpha < 1$	$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon(\omega\tau)^{1-\alpha}\cos\left[\frac{\pi(1-\alpha)}{2}\right]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha}\cos\left[\frac{\pi(1-\alpha)}{2}\right] + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}}$ $\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon(\omega\tau)^{1-\alpha}\sin\left[\frac{\pi(1-\alpha)}{2}\right]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha}\cos\left[\frac{\pi(1-\alpha)}{2}\right] + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}}$
Davison - Cole	$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_o)^\beta}$ $0 < \beta < 1$	$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon\cos(\beta\theta)\cos^\beta\theta$ $\varepsilon'' = \Delta\varepsilon\sin(\beta\theta)\cos^\beta\theta$ $\theta = \tan^{-1}(\omega\tau)$
Havriliak - Negami	$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau_o)^{1-\alpha}]^\beta}$ $0 < \alpha < 1, 0 < \beta < 1$	$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + r^{-\beta/2}\Delta\varepsilon\cos(\beta\theta)$ $\varepsilon'' = r^{-\beta/2}\Delta\varepsilon\sin(\beta\theta)$ $r = [1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}\sin(\alpha\pi/2)]^2 + [(\omega\tau)^{1-\alpha}\cos(\alpha\pi/2)]^2$
Fous - Kirkwood		$\varepsilon'' = \frac{2\varepsilon_{máx}}{(\omega\tau)^\lambda + (\omega\tau)^{-\lambda}}$ $0 < \lambda < 1$

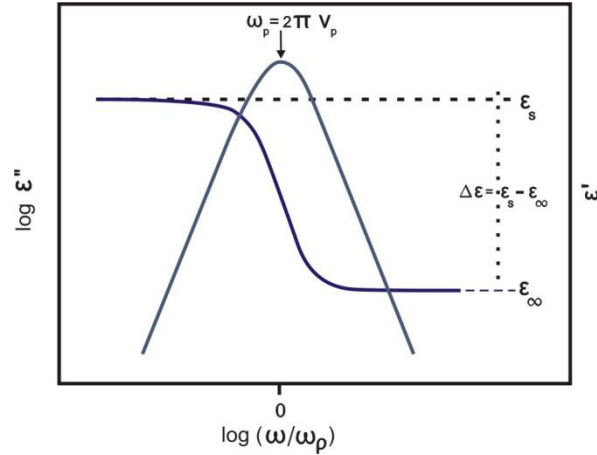


Figura 1.1. Representación del modelo Debye. Tomado de (Kremer y Schönhals 2003, 61)

3. Para valores intermedios de frecuencia ϵ'' se hace máximo para un valor particular de $\omega\tau$. Este valor ocurre cuando $\omega_0\tau_0 = 1$.

1.4.2 El efecto del campo local y la conductividad DC

Los tiempos de relajación tomados de las gráficas Cole-Cole, τ_0 , son mayores a los tiempos de relajación reales (experimentales), esto posiblemente se deba al efecto del campo eléctrico local. Este tiempo de relajación experimental τ'_0 viene dado por:

$$\tau'_0 = \frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_\infty + 2} \tau_0 \quad (30)$$

Si los efectos conductivos son tenidos en cuenta, la conductividad, σ , afectará la pérdida dieléctrica, en este caso la permitividad queda expresada así:

$$\epsilon^* = \left[\epsilon' - j \left(\epsilon'' + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \right) \right] \epsilon_0 = \epsilon' - j \epsilon'' - j \frac{\sigma}{\omega} \quad (31)$$

De acuerdo a estas expresiones las ecuaciones del modelo de Debye se transforman en:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_o} - j \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_o} \quad (32)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau_o}{1 + j(\omega\tau_o)^2} - \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_o} \quad (33)$$

Una representación del efecto de la conductividad se puede apreciar en la figura 1.2.

1.4.3 Modelo Cole –Cole:

La mayoría de los materiales requieren de una distribución de tiempos de relajación para interpretar los datos experimentales. Todos los materiales son, en algún grado, no uniformes, al menos localmente, lo cual produce una alteración de las cargas y dipolos individuales (adicional a los dipolos del resto del material). Para tener en cuenta estos efectos Cole-Cole propusieron la ecuación siguiente:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_o)^{1-\alpha}} \quad (34)$$

Con $0 < \alpha < 1$. Este parámetro α da cuenta de la asimetría del pico de pérdida dieléctrica. Si $\alpha = 0$ se tiene el comportamiento Debye. El tiempo de relajación se obtiene de la posición del pico máximo en la gráfica Cole-Cole $\omega_p = 2\pi\nu_p = 1/\tau_{cc}$.

El comportamiento dieléctrico de algunos materiales no pueden ser descrito con los modelos anteriores, para ellos se dispone de los modelos Cole-Davison y el más general Havriliak-Negami (una combinación del modelo Cole/Cole y Cole/Davison) y Fuoss – Kirkwood. En el modelo de Havriliak - Negami los parámetros α y β no se basan sobre la física de la polarización dieléctrica, aunque la ecuación puede ser un mejor modelo para el ajuste de los resultados experimentales (Kao, 2001, 97). Los parámetros α y β dan cuenta de la asimetría de los picos de relajación. Las ecuaciones que relacionan estos modelos se pueden ver en la tabla 1.2 y su representación en la figura 1.3.

1.5 OTROS PROCESOS DE POLARIZACIÓN

La permitividad compleja depende de la frecuencia del campo eléctrico aplicado y de la temperatura, como se ha mostrado anteriormente. Respecto de la temperatura se ha presentado su efecto sobre la permitividad debido a las fluctuaciones microscópicas de los dipolos. Además de estas fluctuaciones aparecen otros procesos que contribuyen a la polarización de los dieléctricos los cuales desarrollaremos a continuación y se representan en la figura 1.2.

Las polarizaciones adicionales en los materiales se deben básicamente a un fenómeno de separación de cargas o polarización interfacial: las fronteras internas de los dieléctricos pueden bloquear los portadores de carga. Externamente y a nivel macroscópico este bloqueo puede ocurrir en los contactos de los electrodos con la muestra, polarización del electrodo. Si la separación ocurre por largas distancias su contribución a la pérdida dieléctrica puede ser mayor a la ocasionada por las fluctuaciones dipolares.

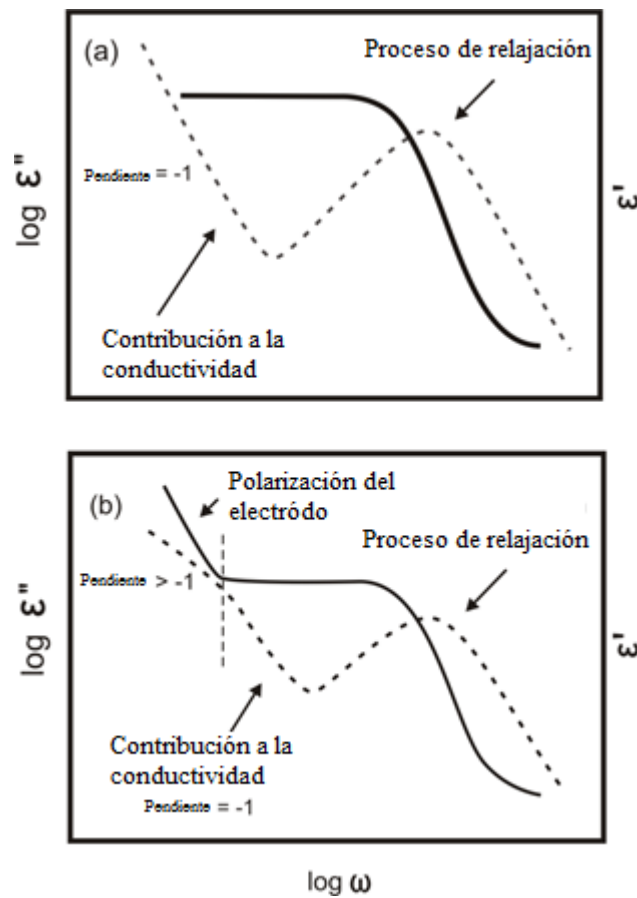


Figura 1.2. Fenómenos asociados a la relajación

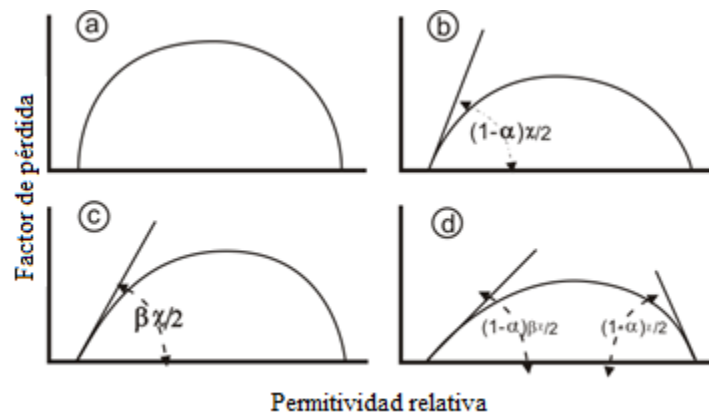


Figura 1.3. Representación Cole-Cole de los modelos a) Debye, b) Cole-Cole, c) Davison-Cole y d) Havriliak-Negami (Tomado de Asami 2002)

El fenómeno de polarización Maxwell/Wagner/Sillars consiste en el bloqueo de las cargas entre las fronteras de las fases internas del material. Este fenómeno se debe básicamente a la heterogeneidad o discontinuidades del material o a las impurezas que contiene. Las discontinuidades en un material pueden presentarse en forma de huecos o hendiduras. Dependiendo de la cantidad de aire que contengan estos espacios la permitividad podría reducirse. La presencia de impurezas en el material tales como partículas metálicas o gotas de agua también puede originar el efecto MWS (Blyte y Bloor, 2005, 86). La polarización Maxwell/Wagner/Sillars – MWS- se presenta a escala mesoscópica y contribuye a la polarización del dieléctrico y su efecto se nota en un aumento considerable en ϵ' con la disminución de la frecuencia.

El otro fenómeno, la polarización del electrodo, tiene su origen en el bloqueo parcial de los transportadores de carga en la intercara electrodo/muestra, probablemente debido a contactos imperfectos entre ellos (Blyte- Bloor pág. 87). Este hecho genera una separación de cargas positivas y negativas lo cual produce una polarización adicional que aumenta la permitividad en la zona de bajas frecuencias. Un modelo simple para explicar este fenómeno consiste en un sistema eléctrico de doble capa la cual produce una gran capacitancia. La carga y descarga de la doble capa causa la dependencia del tiempo de la polarización del electrodo (Kremer y Schönhals, 2003, 92). En materiales conductores la polarización del electrodo es un efecto muy destacado como se aprecia en la fig. 1.2.

1.6 RELACIÓN ENTRE LA TEMPERATURA Y LA PERMITIVIDAD COMPLEJA

En general la permitividad es una función de la frecuencia, la temperatura y la presión. La relación entre la temperatura y la permitividad queda expresada a través de la dependencia del tiempo de relajación con la temperatura así:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{H}{kT}\right) \quad (35)$$

Donde τ_0 es un factor preexponencial y H es la energía de activación. Si esta expresión se reemplaza en las ecuaciones para los diferentes modelos de la permitividad, dados en la Tabla 1.2, se encuentra como ϵ' y ϵ'' decrecen con el aumento de la temperatura, y el pico de pérdidas se desplaza hacia las altas temperaturas. Para el cálculo de la energía de activación los valores de τ se pueden obtener tanto de las curvas de ϵ' como de ϵ'' dadas bien sea como función de la frecuencia o la temperatura. Las medidas a partir de ϵ'' como una función de la frecuencia a una temperatura fija son equivalentes a las medidas de ϵ'' como una función de la temperatura a una frecuencia fija (Kao, 2003, 100).

1.7 ANÁLISIS DEL ESPECTRO DIELECTRICO

Los procesos de relajación dieléctricos tienen dos aspectos para analizar. El primero se relaciona con la intensidad dieléctrica, $\Delta\epsilon$, y se mide mediante $\epsilon_\infty - \epsilon_s$. El segundo tiene que ver con la localización y la forma del proceso respecto al tiempo y la temperatura (Runt y Fitzgerald, 1997,121). Estos datos se pueden extraer a partir de diferentes representaciones de los resultados dieléctricos. La más comúnmente utilizada es la permitividad dieléctrica, de la cual las magnitudes esenciales para caracterizar los procesos de relajación dieléctricos se pueden obtener de las curvas de ϵ' y ϵ'' en función de la frecuencia. Así, la frecuencia a la cual ocurre la máxima pérdida dieléctrica ν_p se relaciona con el tiempo de relajación de la fluctuación de los dipolos mediante $\tau_p = 1/\omega_p$ con $\omega_p = 2\pi\nu_p$. A partir de la forma de los picos de pérdida se puede obtener los tiempos de relajación. La intensidad dieléctrica $\Delta\epsilon$ del proceso de relajación se puede determinar a partir del área bajo el pico $\epsilon''(\omega)$ (Kremer y Schönhals, 2003, 60).

Otra manera de analizar los datos dieléctricos es a través del módulo dieléctrico, el inverso de la permitividad. Este método se ha usado en varias investigaciones (Moynihan 1994, Wagner y Ritcher 1997, Wehn, Lunkenheimer y Loidl 2007, Laredo y col. 2007, McDonald 2009) entre otros; ya que permite calcular las propiedades dieléctricas sin mayor pérdida de precisión y permite visualizar relajaciones que no se hacen evidentes con otros métodos.

1.8 TEORÍA DE LA RELAJACIÓN MECÁNICA

El comportamiento mecánico de un material es una expresión de la estructura interna del mismo y es clave al momento de decidir su aplicación. Así como los materiales responden a los campos eléctricos, también lo hacen ante un estímulo mecánico, fuerza o deformación. La respuesta dada por el material incluye el almacenamiento de energía, su disipación o una combinación de las dos. Mediante un análisis dinámico-mecánico, DMA, se pueden detectar cambios en estas variables con respecto a la temperatura y examinar el comportamiento de sistemas simples o tan complejos como el de los geles (que tienen características que oscilan entre el comportamiento elástico de un sólido y el viscoso de un líquido).

1.8.1 Características del DMA

La respuesta de un material a un estímulo mecánico o eléctrico está regida por el principio de superposición de Boltzmann. Basados en dicho principio se puede determinar el comportamiento y rendimiento futuro de un material (Menard 1999, pág. 106).

En los análisis dinámicos – mecánicos se aplica una deformación de tipo sinusoidal a un material y se mide la respuesta en tensión o esfuerzo. Así la deformación y el esfuerzo están dados por:

$$\varepsilon = \varepsilon_o \text{sen} \omega t \quad (36)$$

$$\sigma = \sigma_o \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (37)$$

El esfuerzo está retrasado respecto a la deformación un ángulo δ , ángulo de fase o ángulo de pérdida.

La relación entre la deformación y el esfuerzo se puede escribir como:

$$\sigma = \varepsilon_o (E' \text{sen} \omega t + E'' \cos \omega t) \quad (38)$$

Con

$$E' = \left(\frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \right) \cos \delta \quad (39)$$

$$E'' = \left(\frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \right) \sin \delta \quad (40)$$

Con E' y E'' las componentes en fase y fuera de fase 90° respectivamente.

Si la deformación y el esfuerzo se expresan como:

$$\varepsilon^* = \exp(i\omega t) \quad (41)$$

Y

$$\sigma^* = \exp(i\omega t + \delta) \quad (42)$$

El módulo mecánico estaría dado por:

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \exp(i\delta) \quad (43)$$

$$E^* = \left(\frac{\sigma_o}{\varepsilon_o}\right) (\cos\delta + i\sin\delta) \quad (44)$$

$$E^* = E' + iE'' \quad (45)$$

El ángulo de fase puede determinarse a partir de:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (46)$$

Donde E' y E'' son la parte real e imaginaria del módulo y son llamados módulo de almacenamiento (energía almacenada recuperable) y módulo de pérdida (energía disipada, amortiguamiento) respectivamente.

1.8.2 Modelos Mecánicos

Para describir el comportamiento viscoelástico de los polímeros se han propuesto algunos modelos mecánicos. El más simple de dichos modelos, representa el comportamiento elástico, lo planteó Hooke al establecer la relación entre el esfuerzo (σ) y la deformación (ε) en la ley que lleva su nombre:

$$\sigma = \varepsilon E \quad (47)$$

La dependencia lineal entre la deformación y el tiempo de aplicación del esfuerzo es modelada por la ley de Newton y da cuenta de los fenómenos irreversibles que se dan en materiales viscosos:

$$\sigma = \eta \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right) \quad (48)$$

Los modelos anteriores tienen elementos mecánicos asociados que representan el comportamiento viscoelástico y consisten de resortes y amortiguadores sumergidos en fluidos newtonianos. Otros modelos más complejos combinan los anteriores elementos en diferentes tipos de arreglos y se explican a continuación:

1.8.3 Modelo de Maxwell

La representación mecánica de este modelo está dado por un resorte en serie y un amortiguador newtoniano. De acuerdo al modelo de Maxwell un material sometido a una deformación constante la tensión sufrirá un proceso de relajación hasta llegar a cero. Esto queda expresado así:

$$\sigma(t) = \sigma_o \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (49)$$

Esta expresión representa la transición dinámica entre el régimen elástico y viscoso que ocurre en tiempos que son menores o mayores que el tiempo de relajación τ , respectivamente. La representación mecánica de este modelo está dado por un resorte en serie con un amortiguador newtoniano.

1.8.4 Modelo de Voigt

En este modelo se combinan en paralelo un resorte de Hooke y un amortiguador newtoniano, y se le pueden agregar más elementos. Algunos procesos de deslizamiento se representan de manera adecuada con este modelo pero no fenómenos de relajación ya que no soporta esfuerzos instantáneos. La solución al modelo de Voigt es (David y Mishra, 1999, 446):

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_o} = D(1 - \exp(-t/\tau)) \quad (50)$$

1.8.5 Modelos moleculares

Desde el punto de vista molecular, se han propuesto varios modelos para explicar el comportamiento viscoelástico de los polímeros. Estos van desde considerar los polímeros como simples bandas largas conectadas a una matriz elástica, sin interacción mutua y que se desplazan uniformemente, modelo afín propuesto por Kuhn, hasta un modelo donde se permite a dichas bandas interactuar por medio de entrecruzamientos y fluctuar alrededor de alguna posición fija, modelo de la red fantasma (Rubinstein y Colby, 2003, 256). Los anteriores modelos no consideran la existencia de “enredos” entre las bandas.

Para polímeros con enredos entre cadenas, dos modelos explican el comportamiento del sistema. El primero llamado modelo del tubo, propuesto por Edwar, considera que los enredos obstaculizan el movimiento de la cadena polimérica que se tienen que deslizar a través de dichos obstáculos por tanto, la trayectoria que tiene que seguir la cadena polimérica se asemeja a una trayectoria tubular. Un segundo modelo considera la cadena polimérica formada de resortes de tipo hookiano unidos por puntos de enlace, cuentas de unión. La deformación que sufre cada cuenta y su respectiva fuerza restauradora se ven afectadas por la deformación de las cuentas vecinas. En este modelo se pueden considerar los efectos viscosos debidos al solvente donde se encuentra el sistema polimérico (David y Misra, 1999, 450). Otros modelos como el Mooney – Rivlin y el modelo de las fluctuaciones restringidas dan cuenta del comportamiento viscoelástico de los polímeros.

1.9 RELACIÓN ENTRE LA RELAJACIÓN DIELECTRICA Y LA RELAJACIÓN MECÁNICA

Los procesos de relajación ocurridos en un material como producto de las transiciones entre diferentes tipos de movimientos de las cadenas poliméricas se pueden detectar mediante

espectroscopía mecánica, DMA, o mediante espectroscopía dieléctrica, DRS. Una comparación entre las dos técnicas y su interrelación (flecha) se ilustra en la figura 1.4.

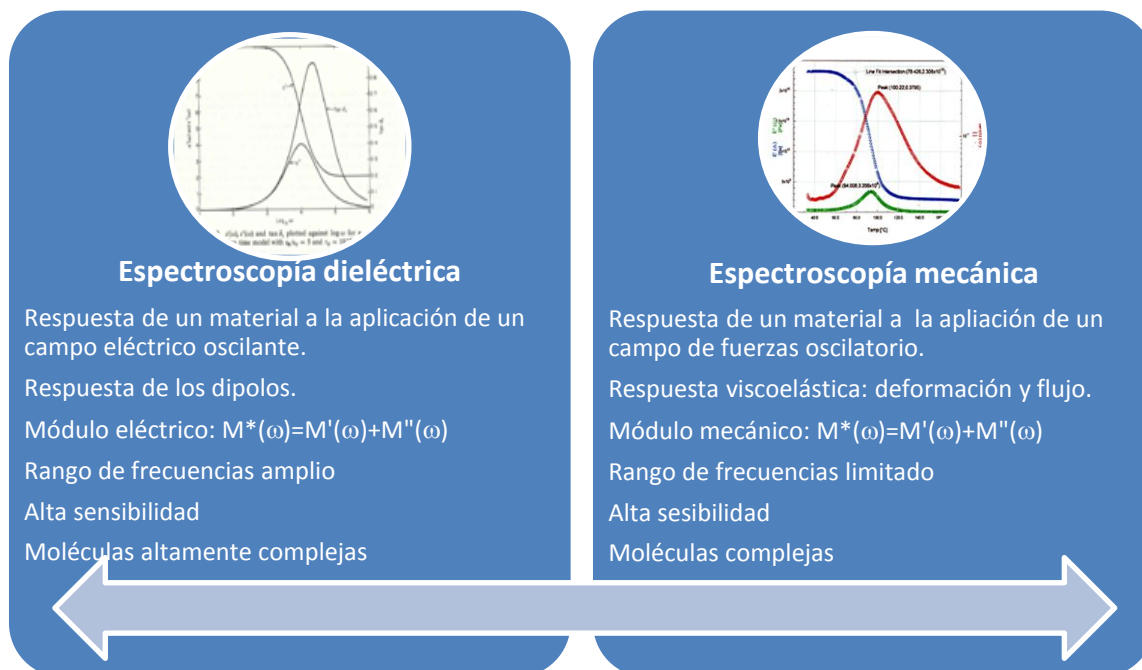


Figura 1.4. Diferencias entre DMA y DRS

1.10 ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS

Un polímero es una macromolécula que aislada consiste de un gran número (cientos de millones) de átomos, principalmente carbonos unidos covalentemente, lo que permite a la cadena macromolecular tener un casi ilimitado número de conformaciones en el espacio y en el tiempo. Dichas conformaciones determinan la mayoría de las propiedades de los polímeros, por ejemplo: la flexibilidad, la magnitud media cuadrada del vector extremo a extremo de la cadena o el momento dipolar. Este gran número de posibles conformaciones hacen que estos materiales se puedan comportar en un mismo sistema polimérico volumétrico como un sólido, como un material viscoelástico (goma –elástico) altamente deformable o como un fundido (si la macromolécula no está entrecruzada); dependiendo de la temperatura.

Dependiendo de la composición, la morfología de los materiales macromoleculares puede ser amorfa, líquida, cristalina o semicristalina. En los polímeros se presenta una gran variedad de arquitecturas entre las que tenemos lineales, ramificadas, estrelladas, redes unidas física o químicamente, entre otras. Dichas arquitecturas dan origen a nuevas morfologías tales como fases líquido-cristalina o estructuras con microfases separadas.

La cadena central de los polímeros está constituida en su mayoría por átomos de carbono. La rotación sobre un enlace sencillo, covalente entre dos átomos de carbono es restringida únicamente por la interacción espacial de otros átomos o grupos de átomos unidos a los dos carbonos. Los diferentes arreglos moleculares, los cuales se estabilizan cuando la interacción es fuerte, son llamadas isómeros conformacionales. Debido a que las barreras de energía para las rotaciones internas son muy bajas, generalmente no muy superiores a la energía térmica a temperatura ambiente, las cadenas poliméricas se pueden auto-reorganizar rápidamente cuando se les aplica carga a temperaturas modestas. Esto permite a un polímero termoplástico o polímero no entrecruzado tener una gran flexibilidad y resistencia mecánica. Los dobles enlaces presentes a lo largo de las cadenas poliméricas son rígidos pero imponen poco impedimento estérico a las rotaciones alrededor de las uniones simples adyacentes. A temperaturas elevadas las energías térmicas son suficientes para superar las barreras de energía rotacional, haciendo que los termoplásticos puedan ser ablandados y reformados con calor.

1.10.1 Cristalización y orientación

En el estado fundido o en solución, las cadenas poliméricas se encuentran muy enmarañadas y para lograr su organización en estructuras más o menos regulares se requiere aumentar la temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea, T_g , donde la movilidad molecular es suficiente para que se dé la reorganización.

La estructura de un polímero semicristalino se ha representado con un modelo de micela con flecos como se aprecia en la figura 1.5. En este modelo, las moléculas se mueven aleatoriamente a través de regiones ordenadas y desordenadas, esta estructura es apropiada para representar polímeros muy rígidos pero no es el mejor modelo para polímeros flexibles. Las cadenas también se pueden plegar sobre sí mismas para acomodarse en las regiones cristalinas como se ilustra en la figura 1.6. Cuando sobre un polímero se ejerce una fuerza, las acciones internas de cizalla pueden alinear las cadenas preferiblemente en la dirección de la fuerza aplicada. Si estos esfuerzos se presentan en el proceso de cristalización, la orientación modifica dicho proceso y la estructura final del polímero será anisotrópica. La interacción entre cristalización y orientación genera una amplia variedad de morfologías (estructuras moleculares) las cuales determinan las propiedades físicas del material.

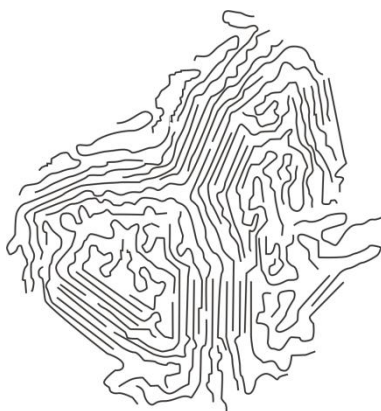


Figura 1.5. Representación de la estructura de un polímero entrecruzado (Tomado de McCrum, Buckley y Bucknall, 1988, 39)

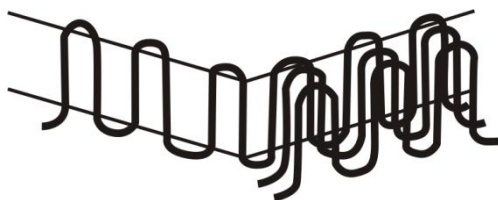


Figura 1.6. Representación de la estructura plegada de un polímero semicristalino.

(Tomado de Hassan, Ward y Peppas 2000)

1.10.2 Polímeros no conductores

En polímeros con estructuras químicas saturadas, los electrones están fuertemente ligados por uniones σ entre los átomos. Como todos los electrones disponibles están fijos, no hay electrones libres para transportar la corriente eléctrica. Por tanto, los polímeros saturados son naturalmente aislantes eléctricos. Debido a esto, cualquier carga electrostática que ellos adquieran será retenida por un largo tiempo. Ningún material aislante está totalmente libre de procesos de conducción y puede presentarse difusión de cargas, esto sucede particularmente en polímeros con estructura desordenada, en ellos se crea una densidad baja de defectos, los cuales pueden ser ocupados por portadores de carga. Las impurezas pueden causar niveles bajos de conducción en materiales aislantes y en campos eléctricos altos, los electrodos pueden inyectar portadores de carga en los polímeros, lo que causa un aumento de la corriente. (Blyte y Bloor, 2005, 17 - 18)

1.11 DINÁMICA MOLECULAR EN SISTEMAS POLIMÉRICOS SEMICRISTALINOS

Los polímeros presentan, principalmente, dos tipos de relajación: relajación dipolar segmental y relajación dipolar de grupo. Para este tipo de relajaciones es posible observar picos de pérdida en las curvas tanto de ϵ'' versus frecuencia como de ϵ'' versus temperatura. Las pérdidas dieléctricas debidas a la relajación segmental son atribuidas a micromovimientos Brownianos de segmentos en la cadena polimérica, en tanto que las pérdidas asociadas a la relajación dipolar de grupo está asociada a movimientos localizados de las moléculas.

Los procesos de relajación son conocidos con la notación α , β , γ y δ y van en orden decreciente de temperatura. La relajación α o relajación principal se da a altas temperaturas y se debe a movimientos de toda la cadena principal (movimiento segmental). Los picos de

pérdida dieléctrica en la región de relajación β se deben principalmente a los movimientos de grupos o pequeñas unidades de la cadena principal. El pico de relajación α que se presenta a T_g para polímeros amorfos, es mucho más estrecho que el pico de relajación β . Además, la dependencia de la temperatura del proceso α es mucho más prominente que la absorción β , lo que significa que se necesita una mayor energía de activación para dicho proceso.

La relajación γ ocurre a bajas temperaturas, este fenómeno se debe, principalmente, a movimientos de pequeñas unidades cinéticas de la cadena principal o de grupos laterales de la misma. Por ejemplo, movimientos de grupos CH_2 . Otro posible origen de la relajación γ es el movimiento rotacional en forma de movimiento de cigüeñal que se presenta por debajo de la temperatura de transición vítrea. Este fenómeno se da únicamente en polímeros amorfos, o en las regiones amorfas de polímeros semicristalinos ya que la rotación en forma de cigüeñal solo se da cerca de dos uniones colineales (Kao, 2003, 111).

1.12 ESTRUCTURA QUÍMICA DE POLÍMEROS Y PROCESOS DE RELAJACIÓN DIELECTRICA

La relajación α cerca de T_g es fuertemente dependiente del volumen libre. La estructura molecular afecta en gran medida a los fenómenos de relajación dado que afectan la T_g . Por ejemplo, grupos laterales voluminosos pueden hacer que la T_g disminuya y entorpecer el empaquetamiento del sistema. Igualmente un plastificante o un dopante pueden reducir la T_g .

Los procesos de relajación dieléctrico se pueden considerar una superposición de los fenómenos que ocurren en la zona cristalina y amorfa del polímero, siendo la región amorfa la que hace la mayor contribución a ϵ' y ϵ'' . Por ejemplo Shafee asignó a las restricciones

impuestas por la región cristalina a la movilidad a larga escala de la región amorfa el ensanchamiento de los picos de relajación y el desplazamiento positivo en su temperatura en el espectro dieléctrico del poly(3-hidroxybutirato) (Shafee, 2001).

El grado de entrecruzamiento puede restringir en gran medida los movimientos moleculares y por tanto afectar la relajación dieléctrica. En general las pérdidas dieléctricas disminuirán con el aumento del grado de entrecruzamiento. Así, a medida que el grado de entrecruzamiento aumenta, la magnitud de la relajación principal disminuye.

1.12.1 Propiedades dieléctricas de polímeros semicristalinos:

La morfología de los polímeros semicristalinos es demasiado compleja para ser descrita por teorías de mezclas. Sin embargo, se pueden usar dos modelos para explicar su comportamiento a temperaturas superiores a T_g . El primero considera los dominios cristalinos no conductores embebidos en la matriz amorfa eléctricamente conductora. El segundo invierte los roles, los dominios amorfos conductores eléctricos embebidos en la matriz cristalina eléctricamente no conductora. La morfología de los sistemas reales quizá sea una combinación de estos dos modelos. Si la fracción de volumen es alta, el modelo de Hanai tal vez represente mejor estas morfologías (Kremer y Schönhals, 2003, 513)

Los polímeros semicristalinos presentan un fuerte efecto de polarización interfacial de los dominios amorfos a temperaturas superiores a T_g . La conductividad de los dominios amorfos aumenta con la temperatura, especialmente después de T_g , en tanto que los cristalitos no conducen. A temperaturas altas los materiales se vuelven conductores eléctricos lo que se manifiesta en un agudo aumento de la función dieléctrica. Este aumento posiblemente se deba a la polarización MWS ya que las cargas libres quedan atrapadas en las fronteras entre la región cristalina y la amorfa. El movimiento de los iones a través de la zona amorfa se ve obstaculizado por los dominios cristalinos (La conductividad de la zona

crystalina es mucho más baja) haciendo que estos se acumulen en la frontera (intercara) entre la región cristalina y la amorfa aumentando la conductividad en esta región.

1.12.2 Conductividad en materiales semiconductores desordenados

Ningún material dieléctrico está totalmente libre de cargas móviles. El movimiento de cargas en el dieléctrico genera una corriente de conducción y adicionalmente polariza el dieléctrico. De acuerdo con las ecuaciones de Maxwell la densidad de corriente $j = \sigma' E$ y la derivada de la ecuación 1 respecto al tiempo son equivalentes, por tanto se puede establecer la relación entre el campo eléctrico sinusoidal con $\epsilon^*(\omega)$ y $\sigma^*(\omega)$ (Moynihan, 1998):

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega) \quad (51)$$

Las componentes real e imaginaria de σ^* están dadas por:

$$\sigma'(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega) \quad y \quad \sigma''(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon'(\omega) \quad (52)$$

Para la conductividad electrónica pura no hay contribución desde ϵ' , mientras la pérdida dieléctrica $\epsilon''(\omega) = \sigma_0/\epsilon_0\omega$ aumenta linealmente con la disminución de la frecuencia. σ_0 es la conductividad d.c. (conductividad electrónica). De acuerdo con la ecuación 51, para la conductividad electrónica la parte real $\sigma'(\omega)$ es constante (σ_0) y la parte imaginaria $\sigma''(\omega)$ aumenta linealmente con la frecuencia (Kremer y Schönhals 2003, 81).

1.13 LOS HIDROGELES DE ALCOHOL POLIVINÍLICO, PVA

Durante las últimas décadas una nueva clase de materiales denominados hidrogeles se han venido estudiando sistemáticamente. Los hidrogeles son redes poliméricas tridimensionales capaces de absorber grandes cantidades de líquidos (agua o fluidos corporales) sin

disolverse en ellos y con el tiempo pueden liberarlo (Lozinsky, 1998, Hassan y Peppas 2000, Fergg y J. Keil. 2001, Cascone 2004). Esta característica junto con su biocompatibilidad con los tejidos humanos, permeabilidad y bajo coeficiente de fricción (Konsta y col. 1999), los ha hecho aptos para ser usados en aplicaciones médicas (Ni y Zhao 2007). Dichas redes tridimensionales están compuestas por una fase sólida, fluido intersticial y especies iónicas como se aprecia en la figura 1.7; y se les ha considerado como biomateriales inteligentes ya que responden variando su volumen, a estímulos del medio ambiente, tales como: cambios de pH, temperatura, concentración de especies, biomoléculas (glucosa y proteínas) (Yui y col., 2004, 99), radiaciones y campo eléctrico (El- Sherbiny y col. 2005).

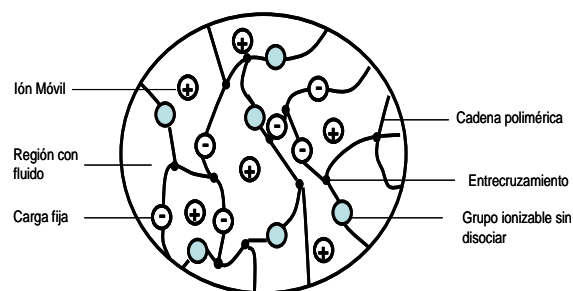


Figura 1.7. Representación de las tres fases de un hidrogel. (Modificado de Li, Luo y Lam. 2007)

Los hidrogeles se pueden obtener a partir de polímeros naturales (colágeno, quitosán, fibrina, entre otros) (Yui y col., 2004, 85) y sintéticos (óxido de polietileno, ácido poliacrílico, polivinil pirrolidona, alcohol polivinílico, entre otros) (Katime y col. 2000), a través de procesos físicos y químicos. El tipo de proceso elegido para la síntesis de estos materiales determina las propiedades de los mismos.

El alcohol polivinílico, PVA, es un polímero sintético semicristalino (Hassan y Peppas, 2000) con una estructura química simple conteniendo grupos hidroxil ubicados lateralmente en la cadena principal. Debido a que procede de la polimerización del vinil acetato a polivinil acetato, PVAc, y la subsiguiente hidrólisis (esterificación) de este a PVA (Bhat y col., 2005), la cual es una reacción incompleta, siempre se presenta como un copolímero de PVA y PVAc (McCrum y col.1991), no obstante el polímero es semicristalino ya que el

volumen ocupado por los grupos hidroxil es pequeño y no impide este proceso (Bhat y col., 2005). Esta característica determina las propiedades físicas (Bhat y col., 2005) y químicas, de solubilidad y cristalizabilidad del PVA (Hassan y Peppas 2000).

Otras propiedades importantes del PVA, son su carácter altamente hidrofílico, sus buenas propiedades mecánicas (Nikolic y col., 2007), su no toxicidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad (Nakano y col., 2007), su estabilidad durante largos períodos de tiempo en diferentes condiciones de temperatura y pH (Chandar y col., 1999). El PVA está entre los polímeros más importantes debido a sus aplicaciones en medicina y farmacia (Hassan and Peppas 2000, Bhat y col., 2005). Su bajo costo (Nikolic y col., 2007) lo hace muy atractivo en diferentes campos de la industria.

El PVA por ser un polímero lineal se tiene que entrecruzar para obtener hidrogeles útiles. El entrecruzamiento puede ser físico (utilizando la técnica congelamiento-descongelamiento, C/D) o químico (usando irradiación o agentes químicos) (Li, Wang y Wu 1998, Hassan y Peppas 2000, Yokoyama y col., 1986). Los sistemas entrecruzados de PVA, hidrogeles de PVA, tiene buena estabilidad química, térmica y mecánica (Bolto y col, 2008).

La ruta química para obtener los hidrogeles de PVA usa entrecruzantes químicos que facilitan la formación de la red, no obstante, parte de estos agentes quedan sin reaccionar y luego se deben eliminar. La ruta física de entrecruzamiento no utiliza agentes químicos y por tanto no hay subproductos que deban eliminarse. Si el uso final de los hidrogeles de PVA ha de ser en el área médica o farmacéutica es preferible emplear el segundo método para la obtención de estos materiales.

Dos de los grupos que reportan más trabajos en la obtención de hidrogeles de PVA por el método físico, usando la técnica de congelamiento descongelamiento, son los dirigidos por el ruso V. Lozinsky y el estadounidense N. Peppas. Las soluciones acuosas de PVA gelifican a temperatura ambiente produciendo geles con gran elasticidad. El fenómeno de gelación es el resultado de la formación de redes en las cuales los cristalitas desempeñan el rol de puntos de unión (Yokoyama y col., 1986). Cuando una solución con una concentración entre 8 y 20 % w de PVA se enfría a una temperatura entre - 4 y -20 °C y se descongela a temperatura ambiente ocurre un ordenamiento y una cristalización de las cadenas moleculares, este fenómeno aumenta conforme se aumentan los ciclos de congelamiento- descongelamiento. Así, se producen hidrogeles relativamente resistentes (Hickey y Peppas, 1995).

Las características del alcohol polivinílico tales como la concentración de PVA y las características del proceso de obtención de los hidrogeles tales como la temperatura, la duración del proceso de congelamiento y el número de ciclos de congelamiento descongelamiento determinan las propiedades del hidrogel obtenido (Hassan y Peppas 2000). El aumento del tiempo de congelamiento y la concentración aumentan la cristalinidad (Peppas y Mongia 1997), en el proceso de descongelamiento, el tamaño de la estructura cristalina aumenta inicialmente para luego disminuir (Hassan y Peppas 2000) probablemente debido a el rompimiento de algunos cristales.

1.14 ANTECEDENTES

La investigación de las propiedades eléctricas y dieléctricas del PVA ha suscitado gran interés desde los años 50s. Ello se debe a sus propiedades físicas y químicas únicas tales como estructura química simple, fácil procesabilidad y compatibilidad con múltiples materiales (metales, cerámicos y polímeros). Las anteriores propiedades permiten, a este polímero, una amplia gama de aplicaciones industriales.

Los trabajos pioneros de los grupos de investigación de Ishida (1959) y Kurosaki (1960) sobre las propiedades dieléctricas de películas de PVA, tratado térmicamente, registraron los procesos de relajación presentes en estos materiales y sentaron las bases para el entendimiento de los mismos. Ishida y colaboradores analizaron películas de PVA, de peso molecular, PM, 1.460, obtenidas a partir del tratamiento térmico, con diferentes grados de cristalinidad y sin humedad. La espectroscopia dieléctrica mostró un único fenómeno de relajación en dicho material. En su investigación este grupo descubrió cómo el grado de cristalinidad afecta poco la forma de la absorción β pero si influye en $\epsilon_{\infty} - \epsilon_s$, este último valor disminuye con el aumento de la cristalinidad. En este estudio se determinó como la cristalinidad no tiene mucha influencia en la energía de activación aunque la frecuencia del máximo en ϵ'' aumenta levemente con el aumento de la cristalinidad. Esta situación es contraria a lo esperado ya que el aumento de las zonas cristalinas debería restringir el movimiento en las zonas amorfas. Estos autores atribuyen a los dipolos de la zona amorfa el fenómeno de relajación β y conjeturan que existe un enmascaramiento de la relajación primaria. En este reporte no se hace ninguna mención a movimientos de segmentos localizados o de cadena principal asociados con el fenómeno de relajación observado (Ishida y col., 1959).

Entre tanto, Kurosaki y su grupo trabajando con películas de PVA de grado de polimerización de 771 y 2.670 obtenidas en agua destilada, agua deuterada y tratadas a 140 y 180 °C; encuentran resultados similares a los de Ishida. Adicionalmente, estos autores determinaron como ϵ' , ϵ'' y el tiempo de relajación dependen poco del grado de polimerización. Los resultados dieléctricos obtenidos con las muestras preparadas en agua destilada y agua deuterada fueron similares, lo que permitió establecer que las uniones de hidrogeno de estas muestras son de carácter intermolecular más que intramolecular (Kurosaki y Furuyama, 1960).

Una comparación entre las propiedades dieléctricas de PVA en estado seco e hidratado la realiza el grupo de De La Rosa en 2001. Estos autores prepararon películas de PVA de peso molecular entre 124.000 – 186.000 obtenidas a 70 °C. Las medidas dieléctricas se realizaron a una muestras seca y a otra con un contenido de agua del 1,2% w/w. Las gráficas del módulo dieléctrico imaginario en función de la temperatura muestran un solo pico correspondiente a la relajación β , de gran amplitud tanto para la muestra seca como para la hidratada y con menor intensidad en la muestra seca. El efecto del momento de dipolo de los grupos hidroxilo se manifiesta en esta relajación. Los autores proponen que el pico observado puede estar solapando dos procesos, uno debido a la rotación de los grupos OH y el otro a movimientos cooperativos de segmentos de cadena principal. El contenido de agua en la muestra afecta la energía de activación y el factor pre-exponencial, la primera aumenta y el segundo disminuye (De la Rosa, Heux y Cavallé, 2001).

Luego de los trabajos pioneros de Ishida y Kurosaki sobre las propiedades dieléctricas de películas de alcohol polivinílico y del aporte de De la Rosa, las investigaciones que aparecen en la literatura están dirigidas a dilucidar las propiedades dieléctricas del PVA puro y las de diferentes mezclas que se obtienen de él con polímeros, cerámicos o metales. Esto dada la versatilidad del PVA para mezclarse con otros materiales. Los objetivos de hacer las mezclas van desde aprovechar las propiedades dieléctricas del material hasta mejorar sus propiedades conductoras. Algunos de los trabajos más significativos se mencionan a continuación.

Migahed y su equipo mezclaron PVA de grado de polimerización 78.000 con acetato y nitrato de plomo. Usando el formalismo del módulo estos investigadores detectan la presencia en el PVA de tres relajaciones, las dos primeras debidas a movimientos torsionales y segmentales en la región amorfa y la tercera atribuida a la polarización interfacial. Este estudio confirmó los hallazgos de Ishida y Kurosaki y verificó como la mezcla de dos materiales con conductividades y permitividades diferentes presentan relajación de Maxwell Wagner. Las permitividades diferentes pueden provenir de la mezcla

de dos materiales disímiles o de la presencia en la muestra de regiones heterogéneas. En cuanto a energías de activación y tiempos de relajación los cálculos de estos investigadores coinciden con los encontrados por el equipo de De la Rosa (Migahed y col., 1996).

Ya para la década de los 90s, Kulanthaisami y colaboradores realizaron un estudio sobre las propiedades y mecanismos de conducción de películas de PVA puro y dopado con yodo, obtenidos por la técnica de inmersión isotérmica. Estos autores hallaron evidencias para atribuir los procesos de conducción en sus muestras a saltos de los portadores de carga entre centros de atrapamiento distribuidos aleatoriamente, la conductividad se podía describir por la ley $\sigma \approx \alpha \omega^n$ con n muy próxima a 1. Para temperaturas mayores a 51 °C, la no linealidad en el fenómeno conductivo se asoció con los cambios en la cristalinidad producida por el aumento de la temperatura, cambios que a su vez permiten la reorientación de las moléculas en la matriz polimérica (Kulanthaisami, Mangalaraj y Narayandass, 1995).

Haciendo uso de la constante dieléctrica compleja, el módulo complejo y la impedancia compleja, Mishra y Rao determinaron las propiedades dieléctricas de muestras de PVA de grado de polimerización de 137.770. En estas muestras encontraron un aumento de la conductividad para temperaturas mayores a la T_g , coincidiendo en sus resultados con los hallazgos de Kulanthaisami. Los picos de relajación dieléctrica del PVA lucen amplios, como ya fue encontrado por anteriores autores, y se presentan a bajas frecuencias indicando que los grupos que participan de la relajación están fuertemente unidos a la cadena central en el PVA. Es importante tener en cuenta que las muestras estudiadas contenían grandes cantidades de grupos acetato. Las energías de activación encontradas por Kulanthaisami y Mishra y Rao coinciden en sus valores (Mishra y Rao, 1998).

Los resultados anteriores fueron confirmados en películas de PVA sindiotáctico y policristalino por el grupo de Chandar. En esta investigación se asoció el aumento en ϵ' con el aumento en el grado de cristalinidad de la muestra y en general se considera que las

propiedades dieléctricas dependen, por encima de la temperatura de transición vítrea, del grado de cristalinidad. Respecto a la estructura, las imperfecciones en el material, tales como huecos, afectan las propiedades dieléctricas. Es así como encuentran que, la constante dieléctrica es mayor en estructuras con huecos pequeños. Del comportamiento de la conductividad con la frecuencia y las energías de activación calculadas estos autores sugieren que el mecanismo de conducción en el PVA se debe al movimiento de iones (Chandar y col., 1999).

Películas de PVA con peso molecular de 17.000, preparadas con metanol como solvente y dejadas reposar por 7 días fueron estudiadas por El-Kader y colaboradores. En estas muestras se observaron tres relajaciones: un pico aparece como el precursor de la relajación principal (como un estado de no equilibrio), el segundo representa la relajación principal y el tercero corresponde a la relajación que se da en la región cristalina. La relajación principal se explica con la teoría del volumen libre y los cambios en ϵ' por encima de T_g , se asocian con las interacciones inter e intramoleculares. El comportamiento de la conductividad esta en acuerdo con lo hallado por Chandar: el mecanismo de conducción se da vía salto iónico (Abd El-Kader y col., 2008).

Dadas las buenas propiedades mecánicas, facilidad de fabricación de películas delgadas y el buen contacto que hacen con los electrodos, los geles de PVA se están aplicando en electroquímica como remplazo de líquidos, para la construcción de diferentes dispositivos tales como supercapacitores, baterías, pilas de combustibles. Bajo estas consideraciones el alcohol polivinílico es uno de los polímeros de mayor interés dado que sus grupos OH permiten la formación de polímeros electrolitos. Las siguientes investigaciones se relacionan con el PVA en sistemas electrolíticos. Singh y Gupta determinan que las películas del complejo PVA- H_3PO_4 tiene propiedades dieléctricas apropiadas para aplicaciones electroquímicas. Este sistema al igual que el PVA presenta varios procesos de relajación (Singh y Gupta, 1998). El comportamiento dieléctrico de geles electrolitos el PVA y PVA – PEG preparados con tiocinato de amonio fue explicado por Awadhia y

coinvestigadores. Estos investigadores a través de estudios dieléctricos hallan la miscibilidad del PVA con el PEG y como la relajación de la conductividad del electrolito sin solvente se da a menor temperatura (Awadhia y col., 2006). Otro sistema que mostró gran potencial en aplicaciones electroquímicas fue el complejo PVA –NaF (fluoruro de sodio), dependiendo de la concentración de NaF se puede mejorar la conductividad del PVA y el complejo muestra picos de relajación característicos relacionados con la orientación dipolar (Bhargav y col., 2009).

Además de los complejos electrolitos, los materiales compuestos formados por un medio conductor y otro aislante como el PVA han atraído la atención para su estudio dieléctrico. Por ejemplo, Dutta y colaboradores proponen el compuesto de PVA y polyanilina y en su investigación encuentran como los efectos de polarización del electrodo y movimiento de cargas determinan las propiedades dieléctricas de estos compuestos (Dutta, Biswas y De., 2002). Los compuestos de PVA y polipirrol también muestran fenómenos de relajación debido a la gran movilidad de cargas en el sistema y se observa como las propiedades de un polímero conductor insoluble y con propiedades mecánicas pobres se pueden aprovechar si se mezcla con PVA (Hamzah y col., 2009).

Otro campo de interés los constituyen los nanocompuestos formados con PVA y metales o cerámicos. La comprensión de su comportamiento físico-químico, en aras de optimizar su aplicación tecnológica, puede dilucidarse mediante la investigación de sus propiedades dieléctricas. Diferentes grupos han abordado este problema, algunos de ellos se exponen a continuación.

De acuerdo a los estudios Gun'ko y colaboradores la interacción entre el PVA y nanopartículas de silicio determina los fenómenos de relajación dieléctrica. Además, el silicio impone restricciones al movimiento de las cadenas poliméricas lo que hace fluctuar la energía de activación (Gun'ko y col., 2007). En otro estudio, el grupo de Mahendia

determinó por espectroscopía dieléctrica como la combinación de las propiedades conductivas de la plata y las aislantes del PVA producen portadores de carga que tienen incidencia directa en las propiedades conductoras y en la relajación dieléctricas del sistema formado por PVA con nanopartículas de plata (Mahendia, Tomar y Kumar, 2010).

Otra forma de aprovechar las propiedades del PVA es en solución. Sengwa y Sankla formaron soluciones de PVA, polivinil pirrolidona –PVP- y el PVA+PVP y encontraron que el PVA aporta, dado su carácter hidrofílico, un aumento en la parte real de ϵ' y por medio la formación de uniones de hidrogeno un aumento en la conducción iónica (Sengwa y Sankla, 2007).

Dado el auge de las aplicaciones de los hidrogeles en la industria farmacéutica, médica y electroquímica las propiedades dieléctricas de los hidrogeles de PHEA, PEO y poliacrilamida fue abordado por el grupo de Pissis. Estos investigadores se interesaron particularmente en las propiedades de hidratación, la movilidad molecular y la conducción protónica que presentan estos sistemas. Mediante espectroscopía dieléctrica, DRS, y corrientes de despolarización térmicamente activadas, TSDC, realizaron sus estudios y los datos analizados mediante el formalismo de la permitividad, la impedancia y el modulo. La movilidad de las cadenas poliméricas se debe a saltos protónicos y el contenido de agua determina los procesos conductivos en los hidrogeles (Pissis y col., 1997, 1999 a y 1999 b, Kyritsis y col., 1994, Konsta y col., 1999).

Paralelo al estudio de las propiedades dieléctricas del PVA y sus mezclas se ha desarrollado su estudio dinámico-mecánico. Mediante análisis DMA es posible comprender la estructura y diferenciar los diferentes tipos de relajaciones; además se puede determinar su comportamiento bajo diferentes condiciones de carga y temperatura.

Las propiedades dinámico-mecánicas del PVA han sido motivo de estudio desde 1956 (MacCrum y col., 1967, 327). Para una muestra con peso molecular 1.700, grado de hidrólisis mayor al 99% y diferente cristalinidad obtenidos por tratamiento térmico, pueden observar hasta 5 relajaciones. Ellas se asignan conforme la temperatura disminuye a movimientos torsionales alrededor de la cadena principal, a movimientos traslacionales de segmentos de cadenas a lo largo de la cadena principal, a la transición vítrea, a movimientos torsionales locales y a la presencia de agua en la muestra.

Para PVA de PM 115.000 y grado de hidrólisis del 99% obtenidos a condiciones ambientales Sarti y Scandola encuentran una Tg de 30 °C, más baja que la reportada en la literatura y que dichos autores atribuyen al efecto plastificante del agua. También se halló en este estudio que el PVA puede cristalizar, resultado verificado dado el aumento de la rigidez que obtuvo el PVA por encima de la Tg (Sarti y Scandola, 1995).

Analizando las características dinámico-mecánicas a películas de PVA de PM entre 124.000 – 186.000 disuelto en DMSO y con tratamiento térmico, De la Rosa y coinvestigadores encontraron solo un pico de relajación a temperaturas por debajo de 0°C el cual se desvía hacia las temperaturas altas. Este pico se atribuyó, como lo reportaron otros autores, a la presencia de agua. La energía de activación máxima en este estudio fue de 80 kJ/mol (De la Rosa y col., 2000).

PVA con diferentes grados de entrecruzamiento químico fueron caracterizados con DMA por el equipo de Krumova. Para estas muestras se encontraron dos relajaciones: a temperatura por debajo de 0 °C se halló una relajación que se relacionó, como en el estudio de De la Rosa, con la presencia de agua que se une a los grupos hidroxyl del PVA. De la Rosa encuentra, sin embargo, un valor menor para la energía relacionada con este proceso, lo que hace que la relajación encontrada por ellos se atribuya al agua en la estructura. Estos autores descartan que la relajación se deba solo al agua dado que la energía de activación

que calculan es muy grande para ser atribuida a este proceso. El aumento del grado de entrecruzamiento restringe el movimiento de las cadenas laterales y hace que la relajación β se desvíe hacia temperaturas más altas y que la energía de activación se aumente. Igualmente, el entrecruzamiento afecta la intensidad de la relajación β . Por otro lado, la relajación α es identificada gracias al alto valor de energía de activación que presenta. Para esta relajación se encuentra una variación complicada con el grado de entrecruzamiento que se atribuye a lo complejo del sistema de estudio, debido a las uniones de hidrogeno que se dan entre los grupos hidroxyl (Krumova y col., 2000). La temperatura de transición vítrea encontrada en este estudio es más baja que la reportada por la literatura y se atribuye a los grupos acetato en la muestra, mientras que Sarti y Scandola encuentran una Tg mucho más baja que la encontrada por Krumova y asignan este resultado al agua presente en la estructura.

Para hidrogeles de PVA de PM 115.500 y diferentes concentraciones, sometidos a diferentes ciclos F/T, Ricciardi y coinvestigadores mostraron que a medida que el número de ciclos F/T y la concentración aumentan, el módulo de almacenamiento aumenta y que dicho módulo se mantiene casi constante para ciclos F/T mayores, a una concentración fija (Ricciardi y col., 2003). El aumento del módulo de almacenamiento probablemente esté relacionado con el hecho de que son los primeros 5 o 6 ciclos F/T los que determinan la estructura de la muestra ya que es durante estos que aumenta la cristalinidad. Las muestras con mayor módulo son las de mayor cristalinidad, es decir mayor número de ciclos F/T. Por otro lado las uniones de H juegan un papel secundario en el aumento del módulo de almacenamiento.

Los grupos hidroxilo tienen su efecto sobre la respuesta dinámica del PVA. La disminución en los grupos hidroxilo debido al aumento de la reticulación vuelve más flexible los hidrogeles de PVA y disminuye su Tg, fue lo encontrado por Park y coinvestigadores al preparar los hidrogeles de PVA, PM 89.000-98000 y obtenidos por vía química. Además, en estas muestras se observaron dos relajaciones; la primera a 85 °C representa la Tg, y la

segunda a 145 °C corresponde a la relajación de los dominios cristalinos (Park, Park y Ruckenstein., 2001).

Las características térmicas del PVA y los hidrogeles de PVA se han estudiado reiteradamente con el objeto de examinar las transiciones que presenta este material y así dilucidar su estructura y el papel y el efecto que desempeña el agua en ella. En este sentido, se encuentran reportadas en la literatura temperaturas de transición vítrea entre 40 y 80 °C y temperaturas de fusión entre 218 y 250 °C (Wilcox y col., 1999, Bin y col., 2006, Nugent y Higginbotham, 2006, Barrera y col., 2007, Valentín *et al.*, 2009). La diferencia en los datos encontrados se deben a las características del PVA usado (PM, grado de hidrólisis entre otras), las condiciones de la muestra analizadas (estado de hidratación por ejemplo) y condiciones de la prueba (tasa de calentamiento).

La estructura simple del alcohol polivinílico conjugada con la presencia en ella de grupos OH hace de este polímero un material muy atractivo en múltiples aplicaciones. Esta estructura se ve ampliamente modificada cuando se procesa mediante ciclos de congelamiento y descongelamiento para obtener hidrogeles. Este nuevo material es altamente complejo y aun así no deja de ser interesante y encuentra aplicaciones tanto en la industria como en la medicina y la farmacia. Dada su amplia gama de aplicaciones, los hidrogeles de PVA se han estudiado ampliamente con el fin de entender su comportamiento. El estudio de las propiedades dieléctricas de los hidrogeles de PVA también ha estado en la mira de muchos investigadores que lo han obtenido por rutas químicas y térmicas. No obstante queda determinar como el método de procesamiento F/T influye en las propiedades de este material, tema que es el centro de este trabajo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 MATERIALES Y EQUIPOS

Para la preparación de los hidrogeles se utilizó PVA de peso molecular 89.000 - 98.000 SIGMA –ALDRICH con grado de hidrólisis 99%. Las soluciones se prepararon en agua destilada y se agitaron en planchas térmicas con agitación magnética (Shott Instrument). El control de la temperatura se realizó mediante termocupla BK Presicion. Los procesos de congelamiento descongelamiento se llevaron a cabo en una cámara ambiental programable MK APT marca Binder. En un horno con vacío se realizaron los procesos de secado y las muestras se almacenaron en desecador. Todos los procesos de pesado se realizaron en balanza analítica APX200 de Denver Instruments.

Para los análisis térmicos se utilizó un calorímetro diferencial de barrido marca JADE DSC Perkin Elmer y las pruebas termomecánicas se hicieron en un analizador dinámico mecánico marca DMA Q800 de TA Instruments. Las pruebas morfológicas se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM – 59110LV Oxford Instrument y un microscopio de fuerza atómica F30 M EasyScan. Las medidas dieléctricas se realizaron en un analizador de impedancia ALPHA de Novocontroll Technologies.

2.2 OBTENCIÓN DE LOS HIDROGELES

La obtención de los hidrogeles de PVA se realizó mediante un proceso físico que consiste en someter las soluciones preparadas a ciclos repetidos de congelamiento descongelamiento.

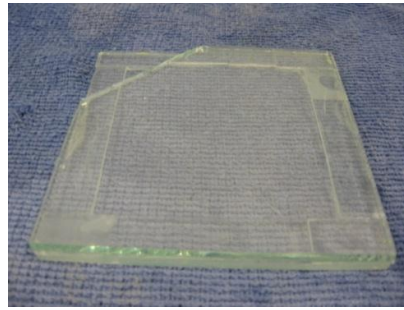
Para obtener las muestras se pesaron 15 g de PVA que se fueron agregando lentamente en 100 mL de aguas destilada, mientras ésta se encontraba en agitación a temperatura ambiente. Esta mezcla se mantuvo en agitación, a 800 rpm, durante una hora, luego de lo cual se aumentó la temperatura hasta 80 °C, condiciones que se mantuvieron hasta lograr una solución transparente (aproximadamente 3 horas).

La solución obtenida se dejó reposar hasta llegar a temperatura ambiente. La solución a esta temperatura y libre de burbujas se vertió en moldes de vidrio rectangulares de 1 mm de espesor y se iniciaron los ciclos de congelamiento/ descongelamiento, F/T. Las muestras se mantuvieron durante 12 horas a -20 °C para luego iniciar el ciclo de calentamiento a una tasa de 1,8 °C/min hasta llegar a los 20 °C; estos ciclos se repitieron 4, 6, 8 y 12 veces. La muestra sin ciclos –SC- se obtuvo dejando la solución a temperatura ambiente hasta que el agua se evaporo completamente, este proceso tomó una semana.

Secado de las muestras: finalizados los ciclos, las muestras se colocaron entre placas de vidrio protegidas con una película antiadherente y se sometieron a un proceso de secado a 40 °C hasta llegar al estado de xerogel (la variación del peso de cada muestra se mantiene constante con una variación aproximada de 0,0005 g). Las muestras se almacenan en desecadores y antes de cada prueba se les elimina el agua que hayan absorbido, con vacío y a 40 °C (hasta lograr peso constante). El proceso anterior se ilustra en la figura 2.1.



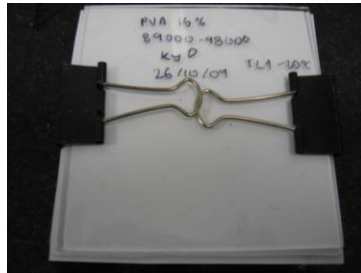
a



b



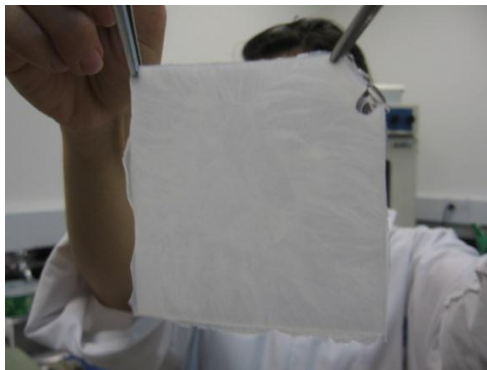
c



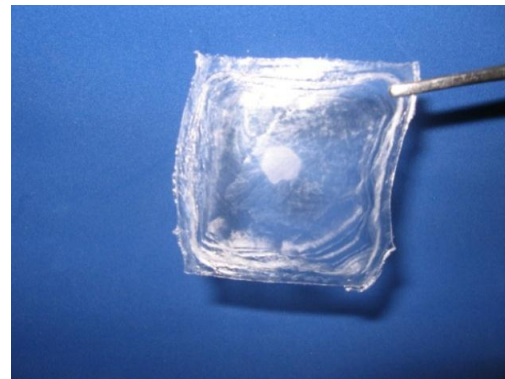
d



e



f



g

Figura 2.1. Representación del proceso de obtención de los hidrogel de PVA: a) Obtención de la solución, b) Servido en moldes, c) Ciclos F/T, d) Muestras en moldes para secado, e) Proceso de secado, f) Muestras al finalizar los ciclos (hidrogel), g) Muestra después del secado (Xerogel)

2.3 CARACTERIZACIÓN

Calorimetría Diferencial de Barrido – DSC: Para esta prueba se cortaron los xerogeles en pequeños trozos hasta obtener entre 7 y 10 mg los cuales se colocaron en capsulas que fueron selladas para llevar al calorímetro. Las muestras se someten al siguiente proceso: se llevan desde una temperatura de 25 °C a -40 °C a una tasa de 10 °C/min, luego se llevan desde esta temperatura hasta 250 °C y de allí se vuelven a llevar hasta -40 °C a una tasa 35 °C/min. Este proceso permite borrar la historia térmica del sistema. Por último se aumenta la temperatura hasta 250 °C a una tasa de 5 °C /min (a menor tasa de calentamiento menor retraso en la respuesta); en este último trayecto se toma la Tg y la Tm del sistema.

Análisis Dinámico Mecánico – DMA: los xerogeles se cortaron en rectángulos con dimensiones promedio de 12,25 x 6,52 x 0,12 mm (Longitud x ancho x espesor). Los análisis dinámico -mecánicos fueron realizados en tensión a 1 Hz y temperaturas entre -40 y 200 °C.

Microscopía Electrónica de Barrido – SEM: muestras de 4,0 x 4,0 cm de xerogeles se metalizaron y se observaron en el SEM, las imágenes se obtuvieron vía electrones secundarios a 10 kV en 1000X y 5000X.

Espectroscopía Dieléctrica – DRS: Las medidas dieléctricas se realizaron en analizador de impedancia ALPHA-S de Novocontrol Technologies. Se cubrió un rango de frecuencias desde 10 hasta $3,9 \times 10^6$ Hz. Las muestras de un espesor promedio de 4,0 mm, fueron colocadas entre dos electrodos de 10 mm de diámetro de un capacitor de placas paralelas. El control de temperatura está asegurado mediante un Cryosystem Quatro Novocontro, BDS 1100 y se realizó con $\pm 0,5$ °C. Las isothermas se corrieron entre -50 hasta 200 °C cada 5 °C. La respuesta dieléctrica (permitividad y conductividad compleja) se determinó como función de la frecuencia.

Procesamiento de los resultados: los ajustes de las curvas se realizaron con Nonlinear Regeression Analisys Program – NLREG.

El proceso seguido se ilustra en el diagrama de flujo de la figura 2.2.

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO

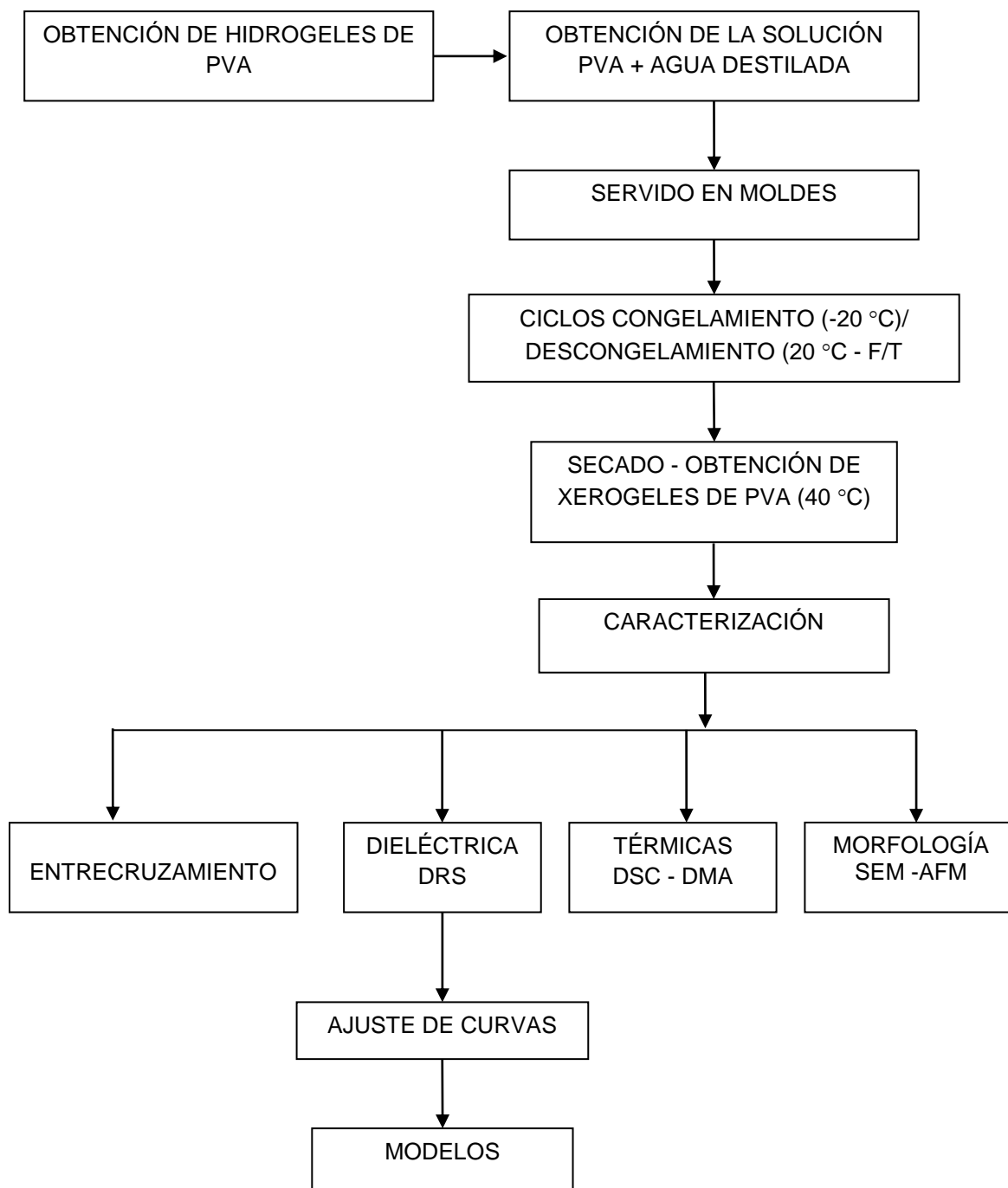


Figura 2.2. Diagrama de flujo del proceso experimental

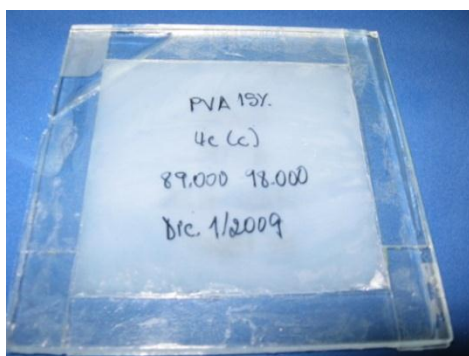
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los hidrogeles de PVA se entrecruzan mediante repetidos ciclos F/T, dicho entrecruzamiento se evidenció cuando las muestras se dejaron por largos períodos de tiempo en solventes polares (Krumova y col., 2000) y no polares como agua y el aceite de silicona respectivamente. Otra propiedad fundamental de los hidrogeles de PVA es su capacidad de absorber agua. Gravimétricamente se midieron estas propiedades y se encontró que a mayor grado de entrecruzamiento mayor grado de hinchamiento con un promedio de hinchamiento de 250%. Las propiedades en las que nos centraremos en este estudio se describen a continuación.

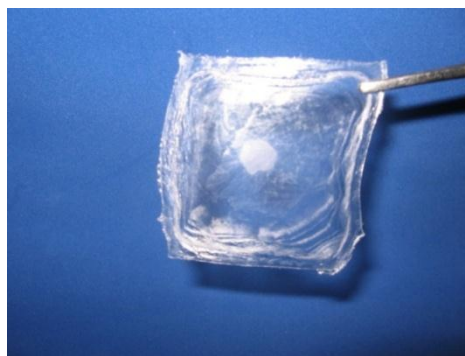
3.1 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS

3.1.1 Inspección visual – Apariencia de los geles

La figura 3.1 muestra la apariencia de los hidrogeles y los xerogeles de PVA al terminar los ciclos y después del proceso de secado. Visualmente todas las muestras presentan el mismo aspecto.



a.



b.

Figura 3.1. Características visuales de los hidrogeles y xerogeles de PVA

Los hidrogeles obtenidos, al salir de los ciclos F/T, son elásticos, opacos y blanquecinos lo que evidencia una estructura con una micro-separación de fases como es discutido por Yokoyama (Yokoyama y col., 1986). En estado xerogel son ópticamente claros y muestran buena integridad mecánica, y sumergidos en agua por largos períodos de tiempo retornan a su estado inicial y no se disuelven, evidenciando su carácter entrecruzado (Hickey and Peppas, 1995). La claridad óptica se puede deber a que el sistema como un todo tiene el mismo índice de refracción en sus diferentes fases o a que el tamaño de los dominios de las fases segregadas es más pequeño que la longitud de onda de la luz visible (Sarti y Scandola, 1995).

3.1.2 Microscopía Electrónica de barrido y Microscopía de Fuerza Atómica

La figura 3.2a y 3.2a' muestran los SEM de la muestra SC y de los xerogeles 4C, 6C, 8C y 12C a 1000 y 5000X.

Las microscopías dejan ver unas morfologías heterogéneas que cambian de acuerdo con el número de ciclos F/T. La muestra SC tiene una apariencia plana muy uniforme, Figura 3.2a y 3.2a', mientras en las demás se observan microporos y diferentes rugosidades en su superficie.

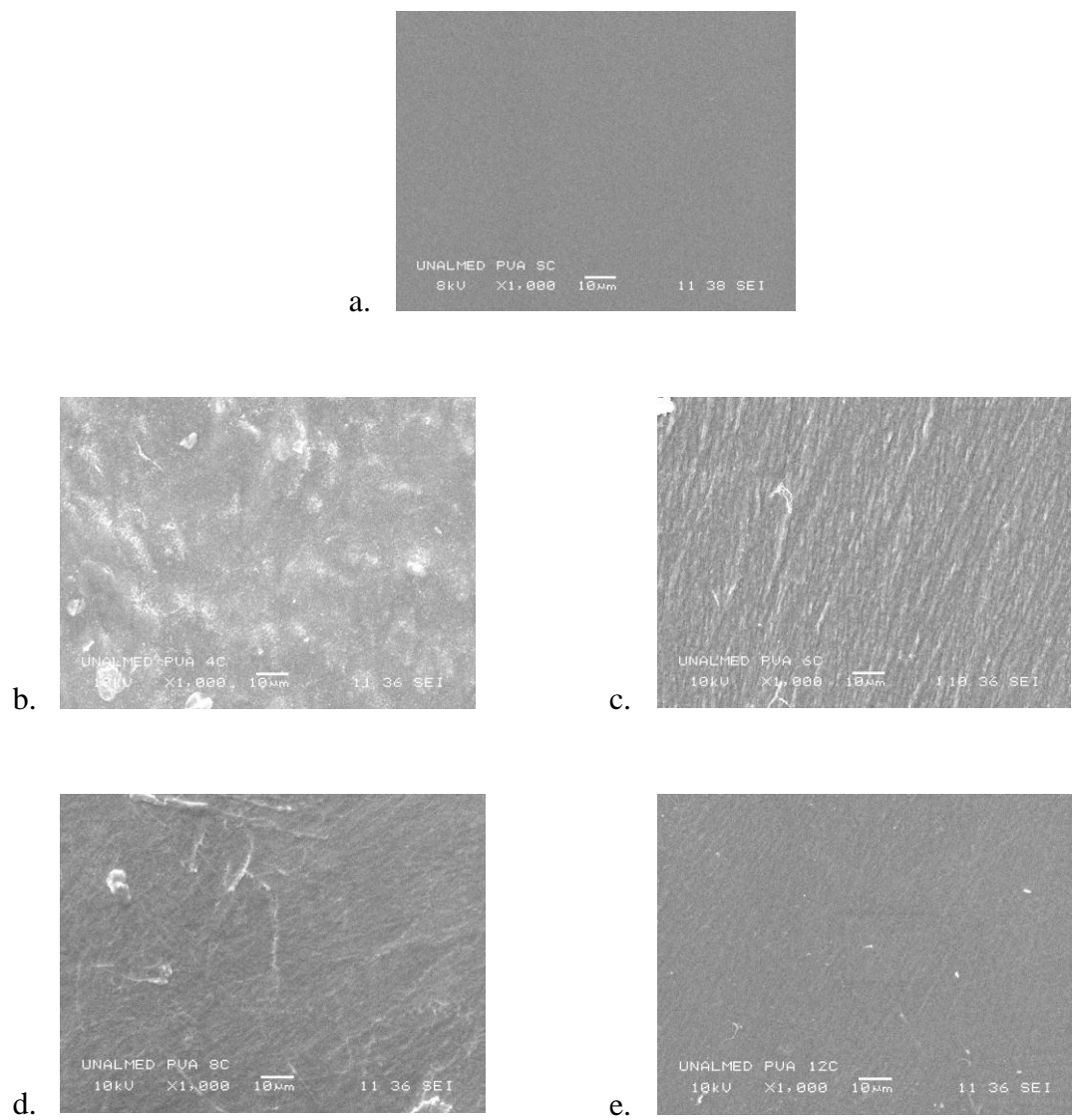


Figura 3.2a. SEM a 1000 aumentos de muestras a) SC, b) 4C, c) 6C, d) 8C e) 12C.

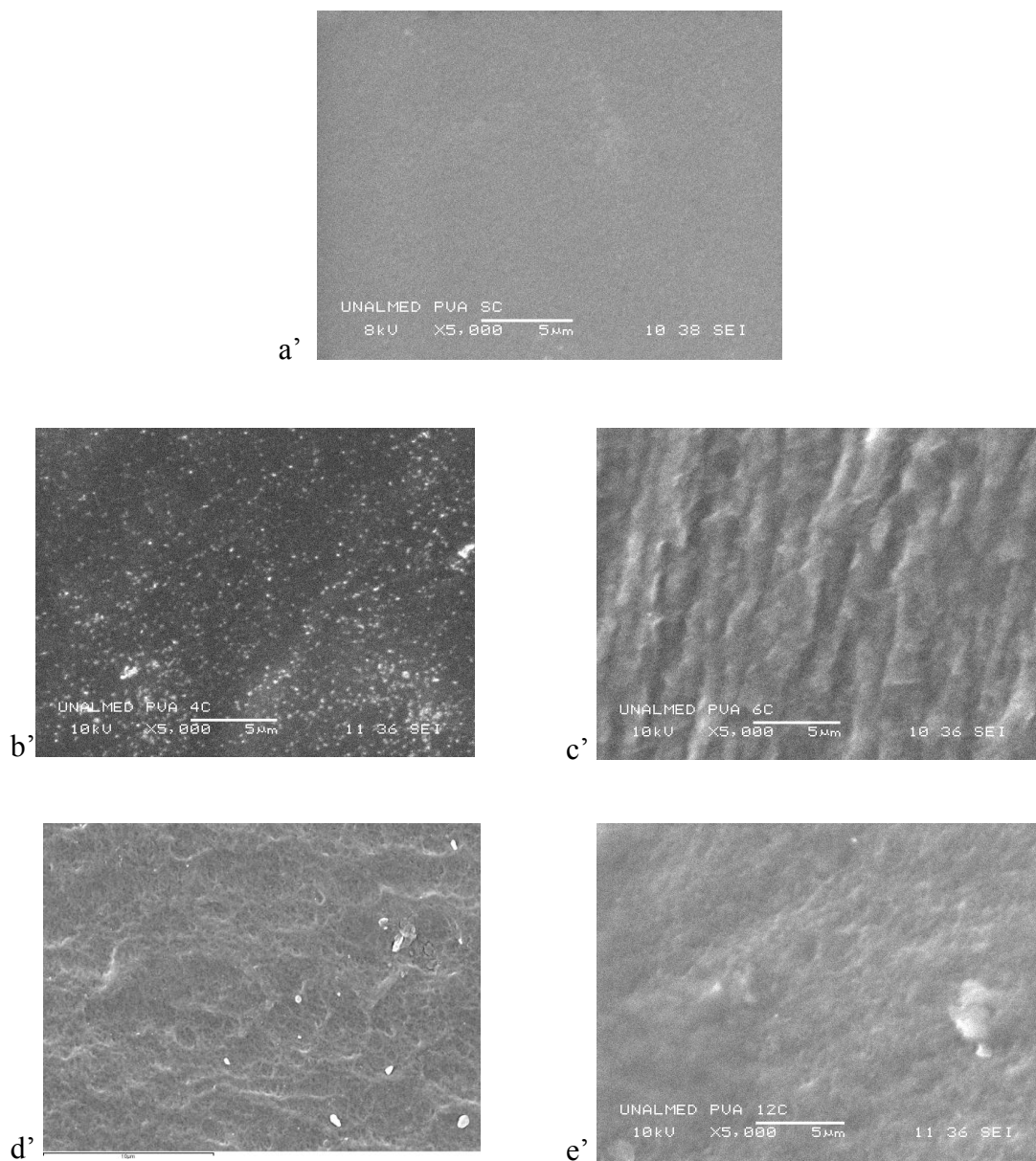


Figura 3.2a'. SEM a 5000 aumentos de muestras a) SC, b) 4C, c) 6C, d) 8C e) 12C.

La muestra 4C presenta algunos depósitos superficiales, figura 3.2b', que pueden ser partículas de PVA que no solubilizaron y que permanecen en la muestra, estos residuos se pueden eliminar con sucesivos lavados en agua destilada. Las muestras 6C, 8C y 12C figuras 3.2c, 3.2d, 3.2e y 3.2c', 3.2d', 3.2e', exhiben una morfología orientada, más notable en la

muestra 6C. El origen de esta orientación posiblemente se deba al plegamiento que surge durante el secado. Otra causa para esta orientación es la presencia de regiones de tensión como fue anteriormente discutido por Cauich y Trieu, y Qutubudin (Trieu y Qutubudin 1995, Cauich, Deb y Smith. 2001). Esta orientación puede producir uniones físicas más fuertes a través de uniones de hidrogeno, como lo propone Nugent en su estudio sobre la influencia de los ciclos F/T en las propiedades de los hidrogeles de PVA (Nugent y Higginbotham, 2006).

Si una solución de PVA se somete a congelamiento, primero cristaliza el solvente puro, mientras el soluto permanece en la parte líquida del espécimen. Tal estado, argumenta El Fray, produce interacciones polímero-polímero fuertes las cuales generan redes tridimensionales muy estables (El Fray y col., 2007) y con superficies heterogéneas.

La figura 3.3 presenta el AFM de una muestra típica, la de 12C (en el anexo 1 se presentan los AFM de otras muestras). Se aprecian microporos y una superficie rugosa, la topografía es la típica de estos geles como fue observado en los AFM de Gupta (Gupta y col. 2009). Yokoyama explica como el proceso de secado de los hidrogeles probablemente afecta la estructura de los poros debido a la autoadhesión (plegamiento) durante la transformación a xerogel, causado por la poca rigidez de la estructura (Yokoyama y col., 1986). La topografía observada en los hidrogeles de PVA probablemente la ocasiona la no uniformidad espacial y temporal con que se producen los procesos de entrecruzamiento durante los ciclos F/T, proceso que se asemeja a lo que sucede en los hidrogeles estudiados por Kim (Kim y col.200).

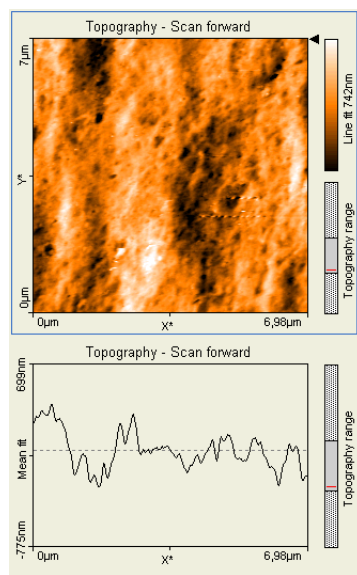


Figura 3.3. AFM de PVA 12C

3.2 PROPIEDADES TÉRMICO - MECÁNICAS

3.2.1 Análisis Calorimétrico

La tabla 3.1 muestra las propiedades térmicas de los xerogeles de PVA SC, 4C, 6C, 8C y 12C obtenidas a partir de pruebas calorimétricas. Los datos son los promedios entre 3 mediciones. Los termogramas se pueden ver en el anexo 2.

Tabla 3.1. Propiedades térmicas de los xerogeles de PVA

Muestra	SC	4C	6C	8C	12C
T_g (°C)	65,42	65,63	70,03	61,72	73,05
T_m (°C)	226,74	222,50	224,40	213,08	223,87
Cristalinidad (%)	45,54	49,11	58,55	35,64	50,90

La cristalinidad se obtuvo mediante la expresión (Peppas y Merrill 1976) $\Delta x = \frac{\Delta H_{PVA}}{\Delta H_{PVA \text{ crist.}}}$

Con ΔH_{PVA} y $\Delta H_{\text{PVA crist.}}$ la entalpia de fusión de cada muestra y del PVA 100% cristalino (138,6 J/g Peppas and Mongia 1997).

El valor de la temperatura de transición vítrea, T_g , se obtuvo del punto medio del incremento del calor específico, ΔC_p , en la región de esta transición y el valor de la temperatura de fusión, T_m , como el valor máximo del pico de fusión en el último trayecto de la medición. El valor de T_g para hidrogeles de PVA depende tanto de las características del polímero (PM, grado de hidrólisis, etc.) como del método de obtención y el grado de hidratación. Los rangos encontrados en la literatura para la T_g de hidrogeles de PVA son variados y están en estrecha dependencia del grado de entrecruzamiento logrado y del método de obtención de los mismos y de su grado de hidratación. No obstante, los valores obtenidos en este estudio se encuentran en los rangos hallados en la literatura (Nakano y col., 2007, Razzak y col., 1999, Park, Park y Ruchenstein, 2001)

Se puede apreciar como las muestras con 6C y 12C presentan las mayores T_g y grado de cristalinidad respecto a los demás xerogeles. La muestra 8C presenta la menor T_m , esto puede deberse como lo explica Gholap a que los ciclos F/T entorpecieron el proceso de cristalización generando cristalitas con menor estabilidad en dicha muestra (Gholap, Jog y Badiger 2004) o se produjo ruptura de la estructura lamelar durante la formación de los cristalitas lo que redujo el tamaño promedio de los mismos y disminuyó la T_m , como lo propone Paranhos en su investigación de hidrogeles de PVA (Paranhos y col. 2007). Aumentar los ciclos F/T a 12 permitió formar más uniones de hidrogeno y establecer una mejor estructura, se da un balance entre rupturas y nuevas uniones de hidrogeno, cómo lo indican las propiedades de la muestra 12C. 6 ciclos F/T parecen ser la cantidad de ciclos óptimos para lograr una estructura con mejor estabilidad térmica.

3.2.2 Análisis dinámico-mecánico

La $\tan \delta$ y el módulo de almacenamiento E' como función de la temperatura en un rango de -50 a 200 °C realizados a 1 Hz para las muestras de PVA SC, 4C, 6C, 8C y 12C, se presentan en la figura 3.4.

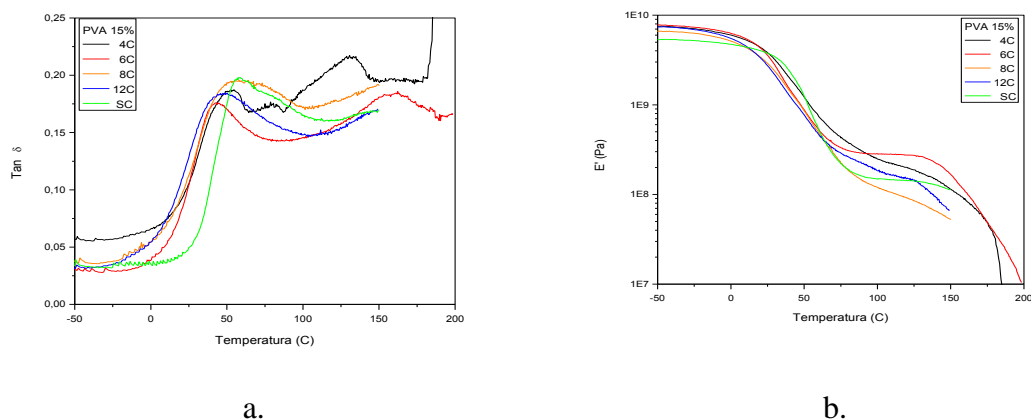


Figura 3.4. Espectro termo-mecánico de muestras de PVA a) $\tan \delta$ y b) Módulo E'

En la figura 3.4a se observan dos procesos de relajación, el primero alrededor de los 50 °C corresponde a la T_g , y el segundo se presenta a temperaturas superiores a los 120 °C.

En el termograma de E' ($E' = M' / \text{factor geométrico}$) en función de la temperatura, figura 3.4b, se observa una caída alrededor de los 50 °C (T_g) para todos los xerogeles y una meseta que se extiende desde aproximadamente los 74 hasta los 144 °C indicando el carácter entrecruzado de las muestras, el entrecruzamiento aumenta a medida que la meseta se ubica a un mayor módulo. La zona terminal de los termogramas aparece por encima de los 144 °C. Como se visualiza en los termogramas, la muestra de 8C presenta las menores propiedades mecánicas, lo que indica la presencia de uniones de hidrogeno muy débiles como se ha propuesto por diferentes grupos que investigan hidrogeles de PVA (Mc Gann y col. 2009, Bin y col., 2006). Los valores del módulo de pérdidas, M'' son menores comparados con los módulos de almacenamiento, M' , anexo 3, confirmando el carácter entrecruzado de las muestras y el predominio de la respuesta elástica, resultado hallado

también por Ricciardi y Nugent para hidrogeles de PVA con diferentes ciclos F/T (Ricciardi y col. 2003, Nugent y Higginbotham 2006). Los valores típicos de los módulo de almacenamiento de una red polimérica hinchada están entre 500 y 1000 MPa, las muestras elaboradas en este estudio se probaron en estado xerogel por lo que estos valores aumentan apreciablemente. De acuerdo con los resultados de Park, el aumento del módulo de almacenamiento es un indicativo de que la fracción de polímero en el sistema ha aumentado y por lo tanto hay más fase polimérica disponible para resistir fuerzas externas (Park y col. 2001). A altas temperaturas, como lo sugiere Mc Gann, los valores de M' disminuyen debido al desenrollamiento iniciado en las regiones cristalinas y al rompimiento de algunos puentes de hidrogeno (Mc Gann y col. 2009). En general el comportamiento del módulo tiene las características de un polímero semicristalino.

Los termogramas para $\tan \delta$ de los diferentes xerogeles, figura 3.4 a exhiben dos picos de relajación. En la gráfica de $\tan \delta$ en función de la temperatura el primero pico se presenta alrededor de los 50 °C y el segundo entre 145 y 164 °C. Para la muestra SC y 12C solo se aprecia un pico alrededor de los 50 °C (La prueba solo se corrió hasta los 170 °C ya que en las pruebas preliminares al parecer se empezó a degradar el material, tomo un color café oscuro). El primer pico corresponde a la transición vítrea, relajación α , y el segundo corresponde a la relajación de los dominios cristalinos de la muestra. Se puede observar como la temperatura de la relajación α para las muestras con 8C y 12 C es ligeramente menor que la temperatura de las demás muestras. De acuerdo a Park este fenómeno ocurre debido a que en estas muestras el entrecruzamiento atenuó las uniones de hidrógeno, es decir hay menos grupos hidroxyl disponibles en la red (Park y col. 2001). La intensidad de los picos en las curvas M'' (módulo de pérdida mecánico) y $\tan \delta$, correspondientes a la relajación α se presentan acompañados de una disminución en E' aproximadamente a la misma temperatura. Igualmente, con el aumento del grado de entrecruzamiento se observa un cambio en la ubicación de temperatura de la relajación principal, hecho verificado por Krumova y su equipo (Krumova col. 2000). Las cadenas poliméricas de los hidrogeles de PVA se mantienen articuladas por uniones hidroxilo que forman una estructura en forma plegada. Como lo propone Hassan y Peppas, los grupos hidroxilo del PVA pueden formar

enlaces de hidrogeno dentro de las cadenas o entre las cadenas, esto origina pequeños cristalitas aleatoriamente distribuidos en una matriz polimérica amorfa (Hassan y Peppas 2000). Si se aumentan los ciclos F/T, los dominios cristalinos aumentan (Ricciardi y col., 2004b) debido al fortalecimiento de las uniones de hidrogeno, esto último se asocia con un aumento en la rigidez del hidrogel (Liu y col. 2010), lo que origina un aumento en la Tg. A su vez, los dominios cristalinos sirven como puntos de entrecruzamiento para mantener unida la estructura tridimensional (Hassan and Peppas 2000) soportando las fuerzas externas, lo que mejora el módulo y la resistencia máxima como lo sugiere el grupo de Anseth (Anseth, Bowman y Brannon-Peppas, 1996). En los termogramas de las muestras analizadas la Tg varía desde 55 °C hasta 65 °C valores que se encuentran en el rango de los hallados en la literatura (Bin y col., 2006).

En cuanto a la diferencia de los resultados obtenidos para Tg desde los DSC y los DMA se puede afirmar que la sensibilidad del DMA es mucho mayor que la DSC (Menard 1999, pág. 105) y este último es más apropiado cuando se trata con polímeros muy entrecruzados. Es de anotar que la Tg de los hidrogeles de PVA depende de las características del polímero (PM, grado de hidrólisis), de la técnica de obtención, del porcentaje de hidratación y del grado de entrecruzamiento.

En la figura 3.4b se observa una región donde el modulo se mantiene constante para las muestras SC y 6C indicando la mayor estabilidad del entrecruzamiento en estas muestras. Durante el ciclo de congelamiento puede ocurrir crio fractura, es decir la degradación mecánica de los componentes de peso molecular alto (de las cadenas más largas del sistema) debido a tensiones dinámicas que surgen en la cristalización de las moléculas del agua, fenómeno también discutido por Lozinsky en sus trabajos con criogeles de PVA (Lozinsky 1998), o como es planteado por Razzak en estudios de hidrogeles de PVA y PVP, la escisión siempre acompaña el proceso de entrecruzamiento (Razzak y col. 1999). Dichas crio fracturas hacen disminuir la resistencia mecánica, hecho que se manifiesta con una reducción en E', especialmente apreciable en la muestra de 8C. En la muestra 12C los

ciclos logran aumentar los entrecruzamientos y balancear los fallos que puedan crear estas crio fracturas. Como lo estableció el grupo de Ricciardi, queda claro de la figura 3.4b, que 6 ciclos produce los hidrogeles más estables (Ricciardi y col. 2004).

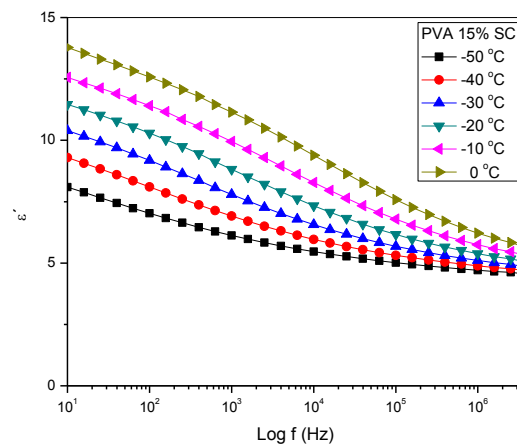
Los procesos observados en las muestras de estudio dan cuenta de la influencia que tienen los ciclos F/T y la morfología de dichas muestras en las propiedades mecánicas de las mismas. De acuerdo con los resultados de SEM, calorimétricos y termomecánicos, la muestra con 6C presenta las siguientes características: morfología orientada, mayor grado de cristalinidad, mayor T_m y mejores propiedades mecánicas respecto a las muestras 4C, 8C y 12C.

3.3 Resultados espectroscopía dieléctrica

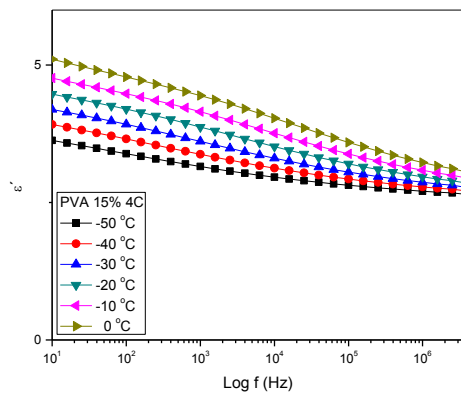
La interacción de un campo eléctrico oscilante de frecuencia ν con un material genera fluctuaciones microscópicas de sus dipolos, la propagación de cargas móviles y la separación de cargas en las intercaras de dicho material. La espectroscopía de relajación dieléctrica, DRS, permite investigar dichos procesos y diferentes propiedades eléctricas, la $\epsilon^*(\omega)$, $\sigma^*(\omega)$ y $M^*(\omega)$, de materiales poliméricos complejos e identificar los procesos de relajación que se dan en su interior. A continuación se representan los datos de acuerdo a estas tres propiedades, en un rango de frecuencias entre 10 Hz y $3,2 \times 10^6$ Hz, de xerogeles de PVA tratados por la técnica de congelamiento/descongelamiento, F/T, y sometidos a 4, 6, 8 y 12 ciclos F/T (4C, 6C, 8C y 12C) y para una muestra sin ciclos, SC.

La figura 3.5 muestra la variación de la permitividad real, ϵ' , como función de la frecuencia de las muestras SC, 4C, 6C, 8C y 12C para temperaturas entre -50°C y 0°C con pasos de 10°C . Los espectros asociados con la permitividad real en los xerogeles de estudio muestran un eslabon en ϵ' en la región de baja temperatura que se hace más evidente en la muestra SC. Se observa en las gráficas una disminución de la permitividad real con el aumento de la frecuencia y un aumento de esta con el aumento de la temperatura. A la

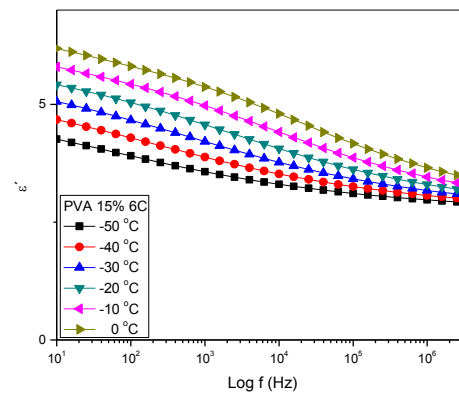
muestra SC corresponden los valores de mayor permitividad. Lo contrario se aprecia para la muestra con 12C, ésta presenta los menores valores de permitividad.



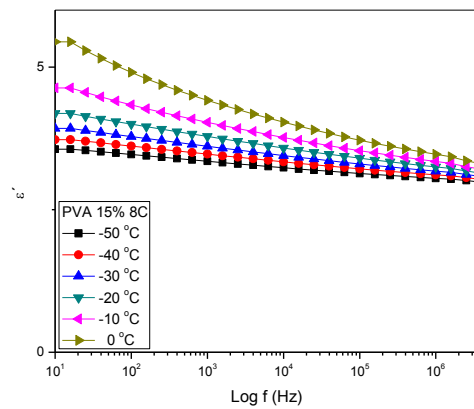
a.



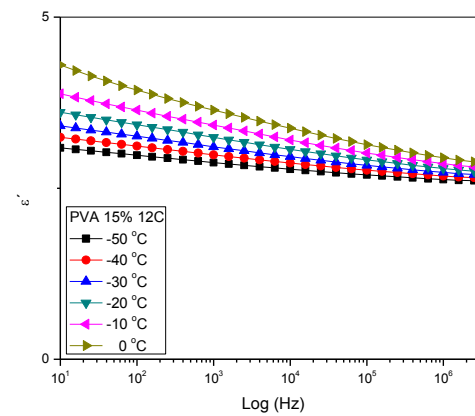
b



c

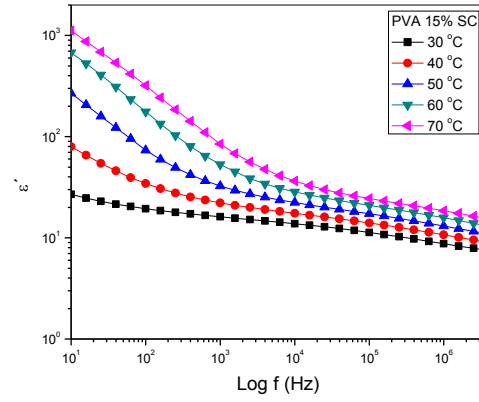


d

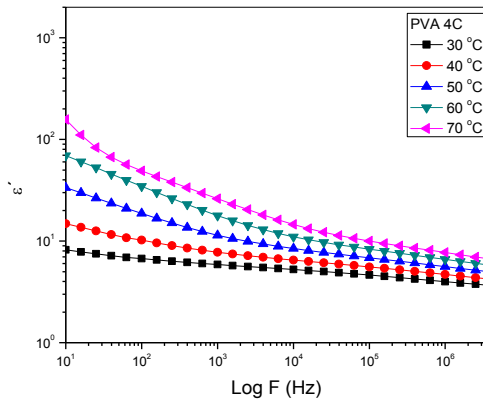


e

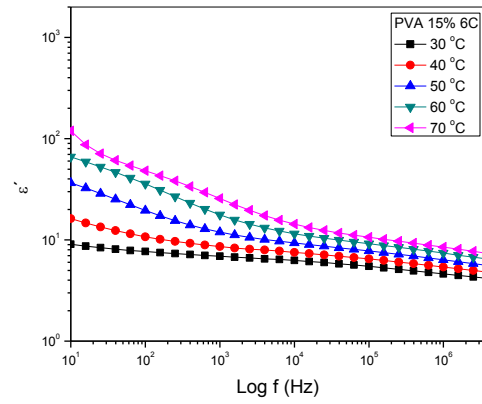
Figura 3.5. Espectro permitividad real, ϵ' , como función de la frecuencia de xerogel de PVA a. SC, b. 4C, c. 8C, d. 12C para temperaturas entre -50 °C y 0 °C.



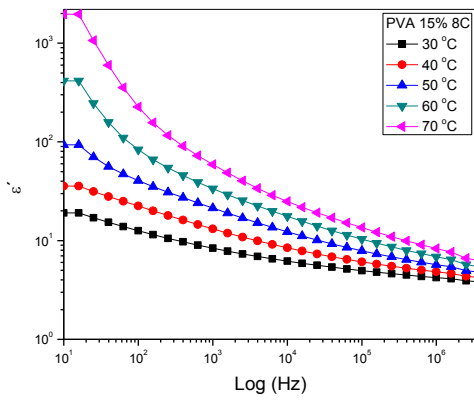
a.



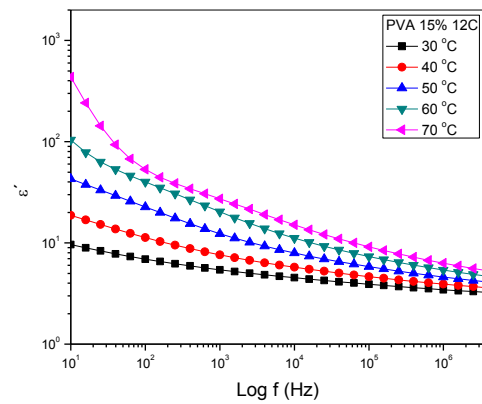
b



c



d



e

Figura 3.6. Espectro permitividad real, ϵ' , como función de la frecuencia de xerogeles de PVA a. SC, b. 4C, c. 8C, d. 12C para temperaturas entre 30 °C y 70 °C.

La figura 3.6 representa la variación de ϵ' como función de la frecuencia de las muestras SC, 4C, 6C, 8C y 12C para temperaturas entre 30 °C y 70 °C con pasos de 10 °C. En la región de las bajas frecuencias se observa un aumento pronunciado de la permitividad a medida que se aumenta la temperatura, este aumento se hace más agudo en las muestras de 8C y 12C. En estos espectros no se evidencia ningún pico de relajación en la región de estudio.

La figura 3.7 exhibe los espectros de la permitividad imaginaria, ϵ'' , como función de la frecuencia de los xerogeles de PVA SC, 4C, 6C, 8C, 12C para temperaturas entre -50°C y 10 °C en pasos de 10°C. Las muestras SC, 4C y 6C presentan un pico de relajación, con el aumento de la temperatura esta relajación se desvía hacia frecuencias altas. El máximo de los picos observados aumenta con el aumento de la temperatura. En las muestras con 8C y 12C, figuras 3.7d y 3.7e, el fenómeno de relajación es menos evidente. En estas muestras se presenta un marcado aumento de la permitividad en la región de bajas frecuencias. Con el aumento de la temperatura el proceso de relajación se aprecia mucho menos y se hace más evidente el aumento de la permitividad. Los máximos de las pérdidas son mayores en la muestra SC.

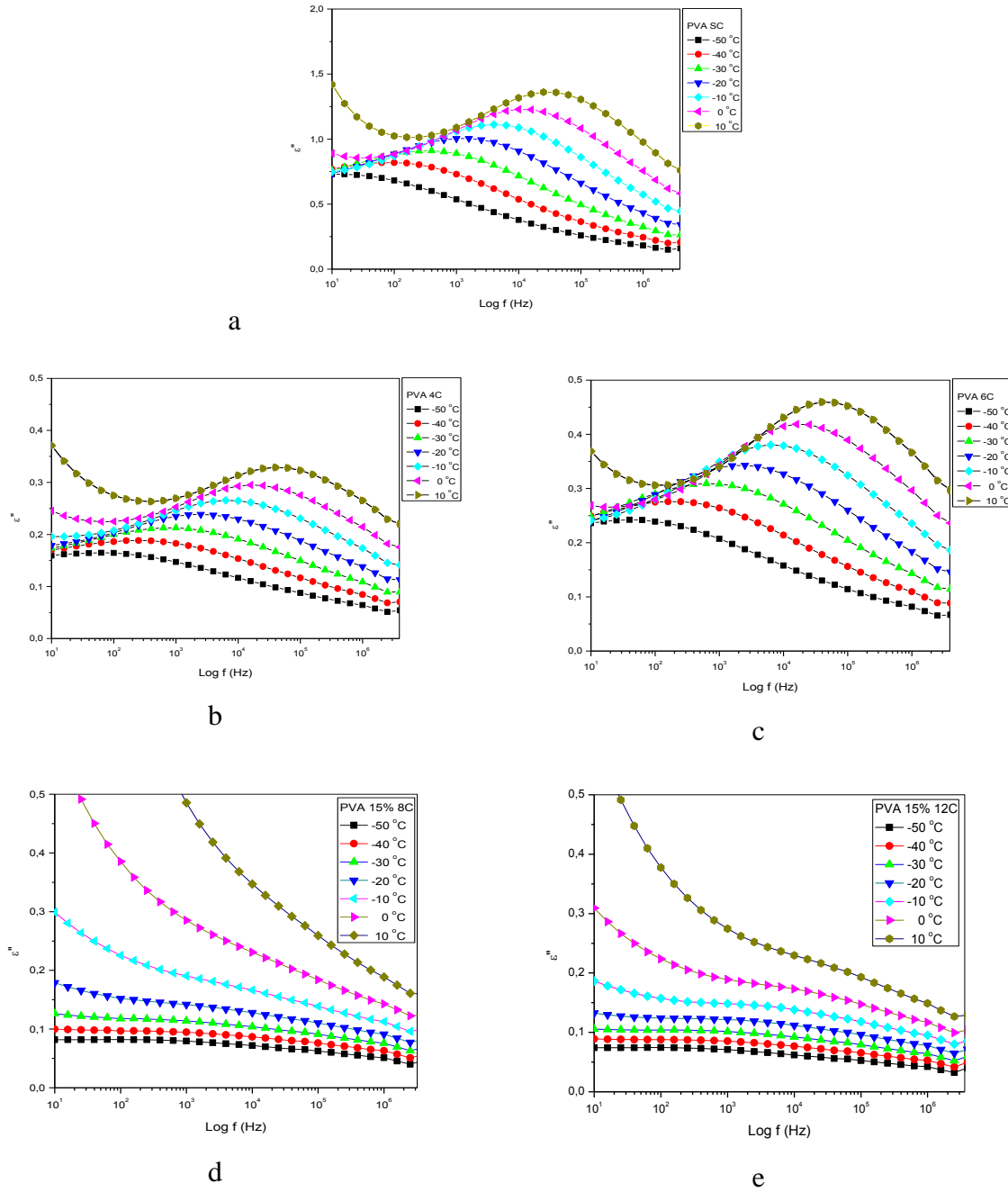


Figura 3.7. Espectro permitividad imaginaria, ϵ'' , como función de la frecuencia de xerogeles de PVA a. SC, b. 4C, c. 6C, d. 8C y e. 12C para temperaturas entre -50 °C y 10 °C.

En la figura 3.8 se representa la permitividad imaginaria como función de la frecuencia para temperaturas entre 30 °C y 50 °C para las muestras de PVA SC, 4C, 6C, 8C y 12C.

Para las muestras SC, 4C y 6C se observa el mismo fenómeno de relajación observado en la figura 3.7, el cual se desvía hacia la región de altas frecuencias y un aumento de la permitividad en la región de bajas frecuencias. A medida que aumenta la temperatura el aumento de la pérdida dieléctrica se hace más pronunciado. Para las muestras con 8C y 12C no se observa ningún fenómeno de relajación pero si un aumento apreciable de la pérdida dieléctrica con el aumento de la temperatura en la región de las bajas frecuencias. Para las mismas temperaturas la muestra de 8C presenta mayores tasas y valores de las pérdidas dieléctricas en la región de las bajas frecuencias.

Como se describió en las figuras 3.7 y 3.8, en el rango de bajas frecuencias (10^1 a 10^2 Hz) se evidencia un aumento de la pérdida dieléctrica, en ésta región la variación de ϵ'' con la frecuencia es lineal. Por ejemplo, los ajustes según $y = a + bx$ para una temperatura de 30 °C, da los resultados mostrados en la tabla 3.2. Las pendientes halladas son mayores a -1 o cercanas a este valor. Estos valores indican que el fenómeno asociado a las bajas frecuencias puede ser debido a conductividad, $b \approx -1$ o a polarización del electrodo $b > -1$ (Schönhals 2003). Para esclarecer si o no el proceso de relajación dipolar contribuye a la permitividad en esta región, se propone introducir la representación del recíproco de $\epsilon^* = 1/M^*$, el cual ha sido usado por varios autores (Viciosa, Dionisio y Gómez Ribelles. 2011, Xu y Zhang 2011, Samouillan, Tintar y Lacabanne. 2011, Smaoui y col. 2010, Richert 2002, Moynihan 1994).

Tabla 3.2. Ajustes para la región lineal de ϵ'' en función de la frecuencia para las muestras SC, 4C, 6C, 8c y 12C a 30 °C.

	SC	4C	6C	8C	12C
a	14.268	1,8557	1,9696	36,191	3,9618
b	-0,2857	-0,0259	-0,0322	-0,9111	-0,0655
R ²	0,9572	0,9692	0,9614	0,9407	0,958

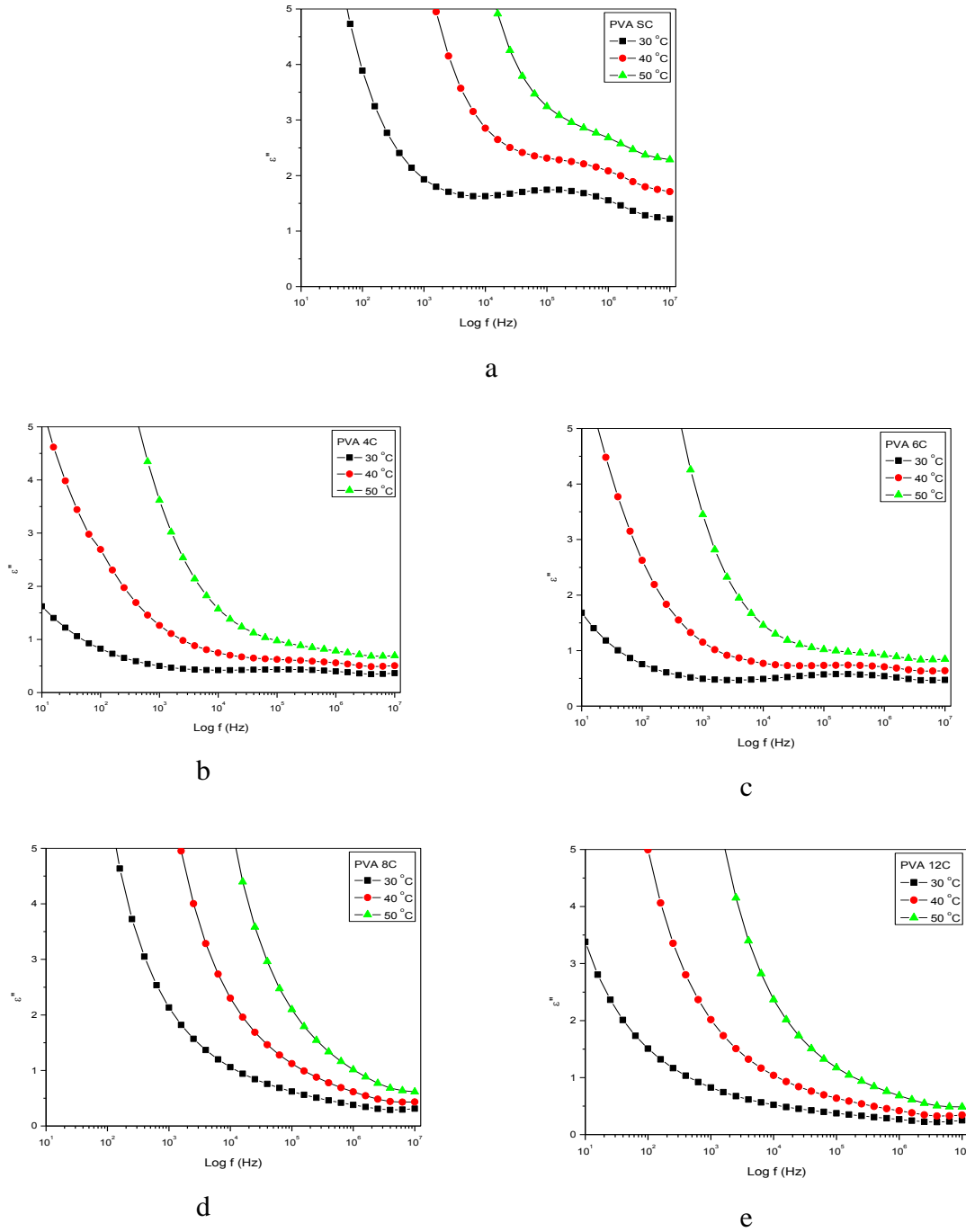


Figura 3.8. Espectro permitividad imaginaria, ϵ'' , como función de la frecuencia de xerogeles de PVA a. SC, b. 4C, c. 8C, d. 12C para temperaturas entre 30 °C y 50 °C.

El espectro del módulo imaginario, M'' , como función de la frecuencia para las muestras SC, 4C, 6C, 8C y 12C en los rango de temperatura entre -50 °C y 10 °C se muestra en la figura 3.9. En la gráfica se observa un fenómeno de relajación que se desplaza hacia altas

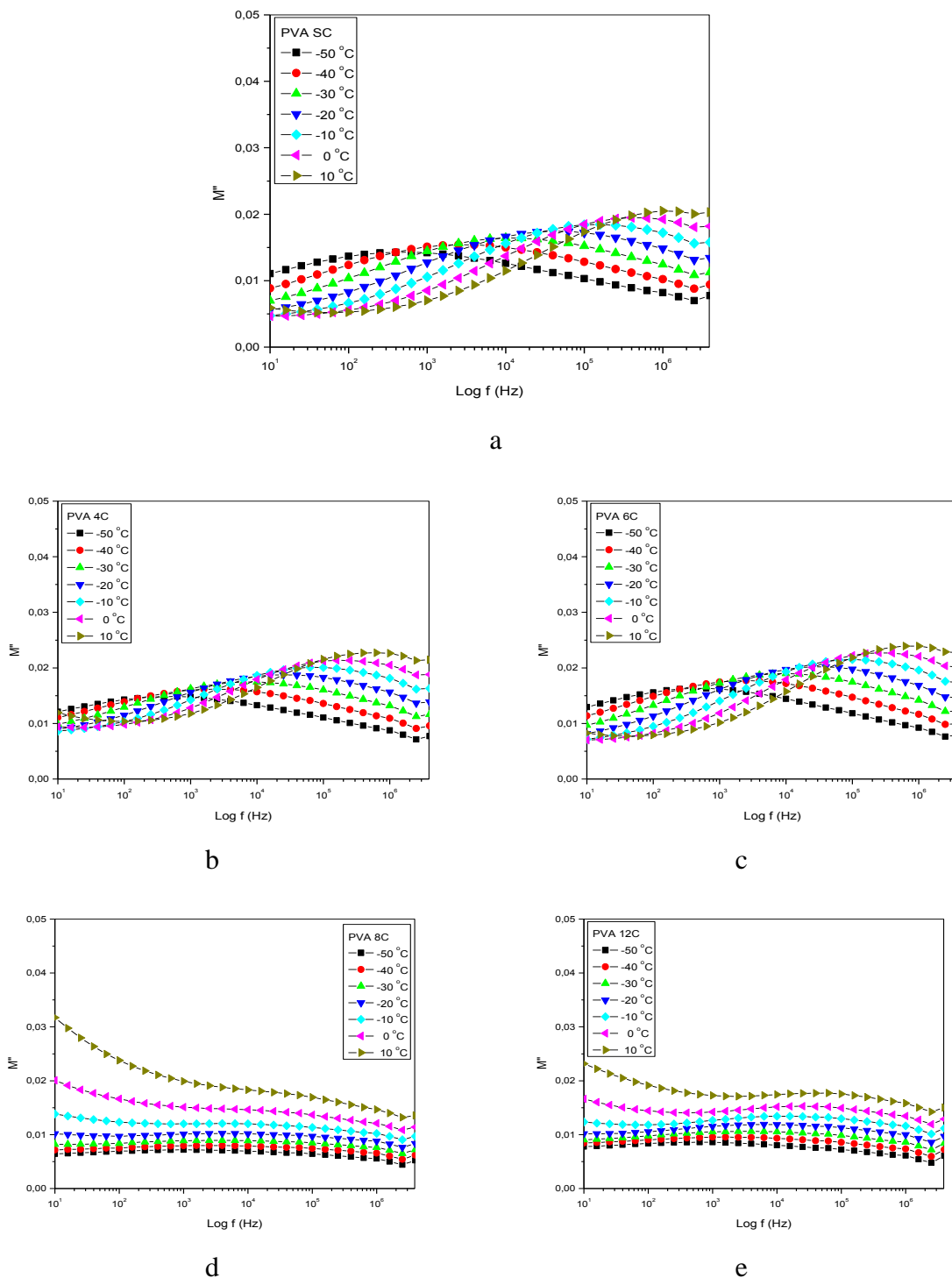


Figura 3.9. Espectro para el Módulo imaginario, M'' , como función de la frecuencia de xerogelos de PVA a. SC, b. 4C, c. 8C, d. 12C para temperaturas entre -50 °C y 10 °C.

frecuencias, fenómeno ya visualizado en la representación $\varepsilon''(\omega)$. El máximo de la relajación aumenta con el aumento de la temperatura.

El espectro del módulo imaginario, M'' , como función de la frecuencia para las muestras SC, 4C, 6C, 8C y 12C en los rango de temperatura entre 0 °C y 80 °C en pasos de 10 °C se muestran en la figura 3.10. En la gráfica 3.10a a 3.10c se observa un fenómeno de relajación a baja temperatura y la aparición de otro proceso a partir de 30 °C. Se evidencia como el máximo de la relajación aumenta y se desplaza hacia las altas frecuencias con el aumento de la temperatura. Los espectros de las muestras con 8C y 12C, figuras 3.10d y 3.10e, presentan un comportamiento diferente a los anteriores. Solo se aprecia un fenómeno de relajación amplio, posiblemente debido a la superposición de varios procesos.

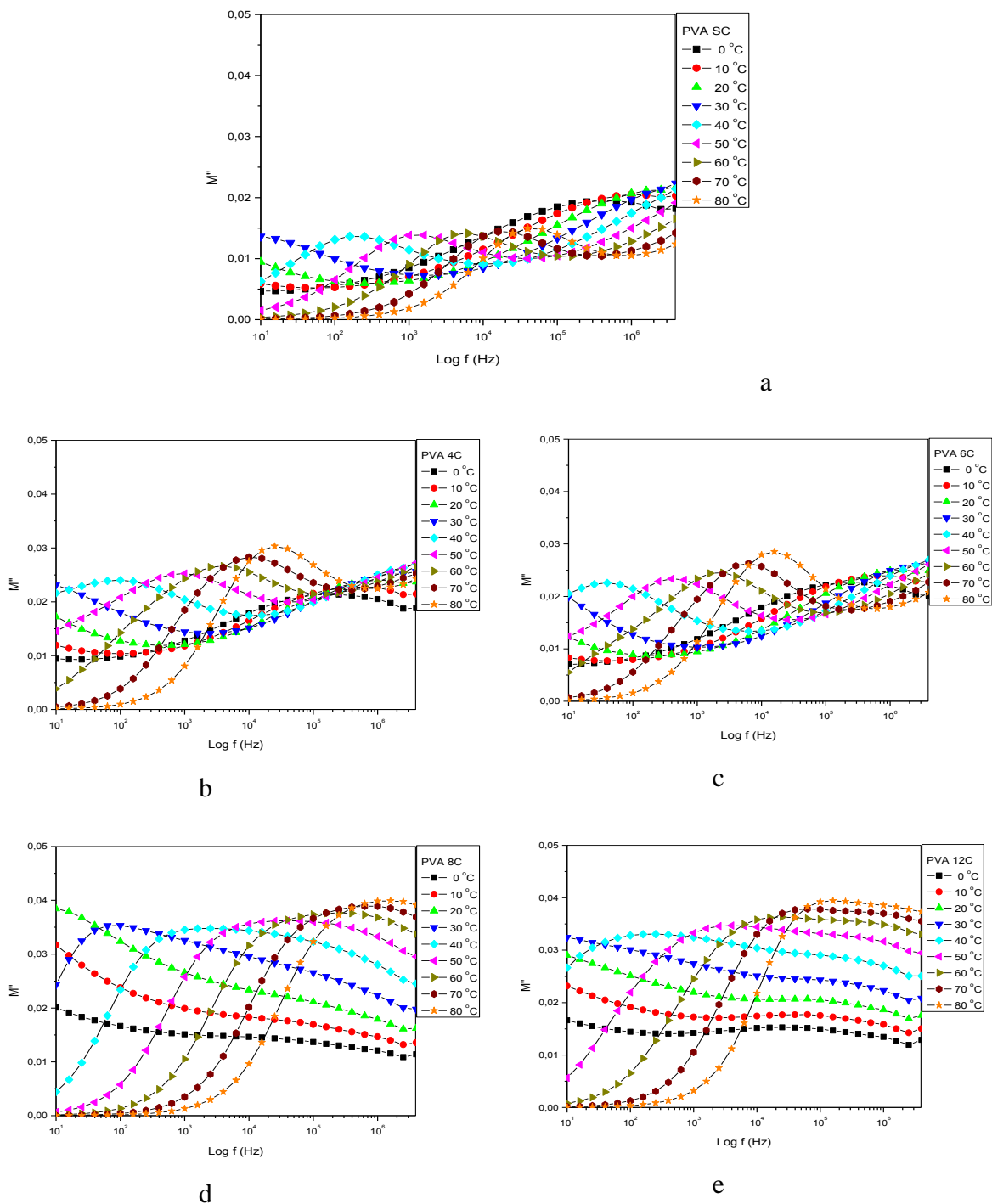


Figura 3.10. Espectro Módulo imaginario, M'' , como función de la frecuencia de xerogeles de PVA a. SC, b. 4C, c. 8C, d. 12C para temperaturas entre 0 °C y 80 °C.

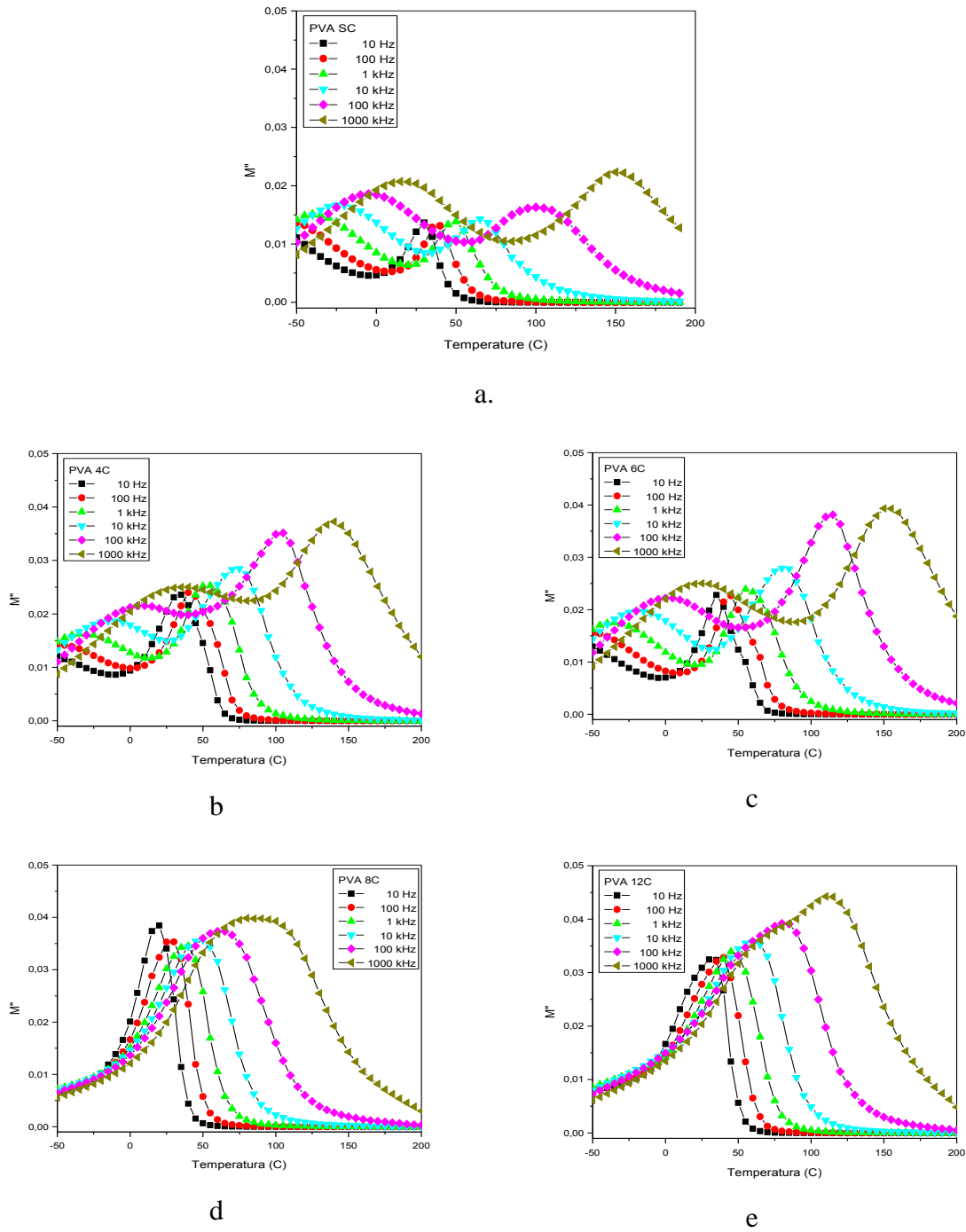


Figura 3.11. Espectro Módulo imaginario, M'' , como función de la temperatura de xerogeles de PVA a. SC, b. 4C, c. 8C, d. 12C para frecuencias entre 10 Hz y 10^3 kHz.

La figura 3.11 muestra los espectros de M'' como función de la temperatura para las muestras SC, 4C, 6C, 8C y 12C en los rango de frecuencia entre 10 Hz y 103 kHz. En las

muestras SC, 4C y 6C se aprecian dos fenómenos de relajación que se desplazan hacia las altas temperaturas. Para la muestra SC el primer proceso observado se ubica entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el segundo inicia en $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se desplaza hacia temperaturas altas. Las muestras con 4C y 6C presentan un comportamiento similar a la muestras SC, figuras 3.11b y 3.11c. En los espectros de las muestras con 8C y 12C se aprecia un solo proceso de relajación de gran amplitud desplazándose hacia las altas temperaturas. La amplitud de este fenómeno sugiere una superposición de procesos.

La representación en el plano complejo del módulo eléctrico, M'' vs M' , para las muestras SC y con 4, 6, 8 y 12 ciclos F/T a temperaturas de -50 y $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ se muestra en la figura 3.12. Se observa en el grafico Cole-Cole un aumento de la intensidad de M'' y un corrimiento de la curva hacia el origen con el aumento de la temperatura. En la figura 3.12b, para las muestras de 4C y 6C se aprecia el inicio de otro proceso de relajación. Las muestras con 8C y 12C presentan un comportamiento que sugiere la superposición de varios procesos.

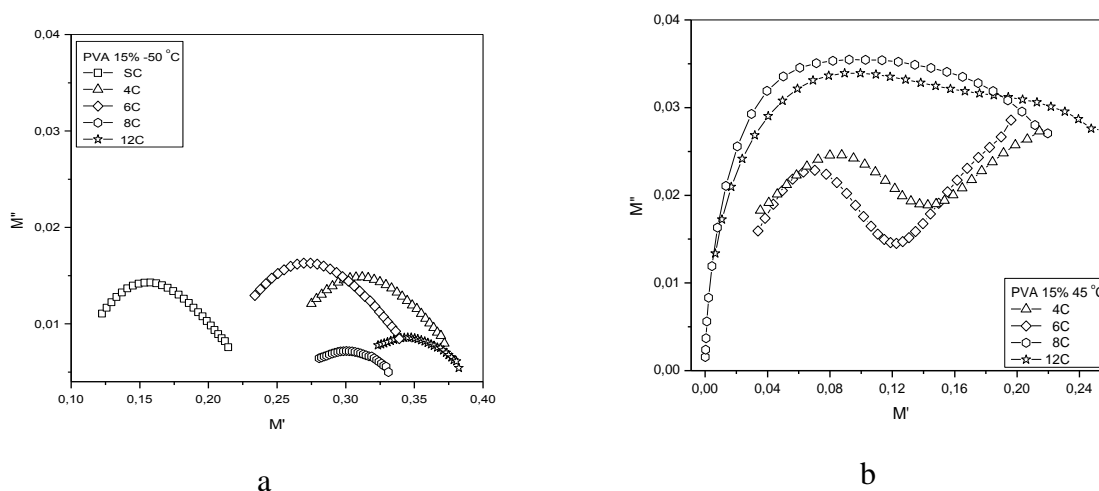
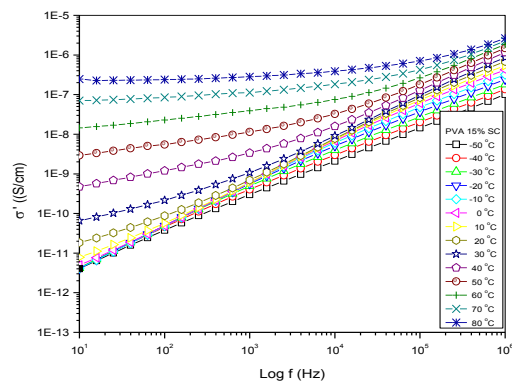


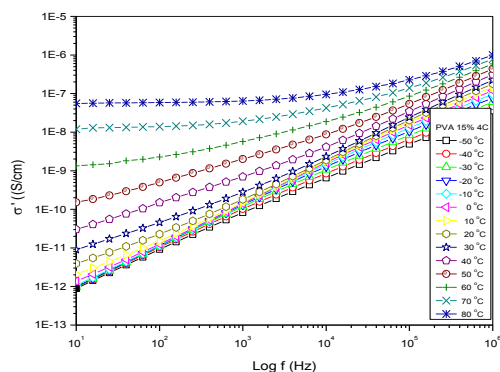
Figura 3.12. Representación Cole-Cole para las muestras 4C, 6C, 8C y 12C para a. -50 y b. $45\text{ }^{\circ}\text{C}$

La figura 3.13 muestra la conductividad real como función de la frecuencia para las muestras SC, 4, 6, 8 y 12 ciclos F/T a temperaturas entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para las temperaturas entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa una dependencia lineal de la conductividad

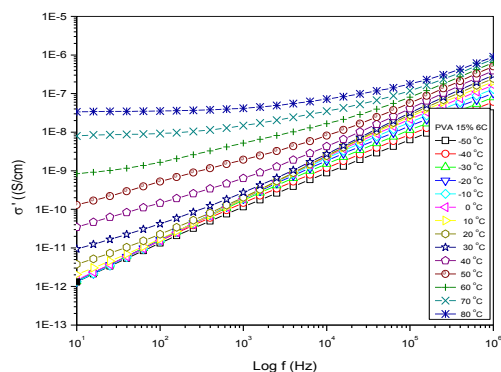
con la frecuencia, ya para temperaturas mayores se observa una leve desviación de este comportamiento y la aparición de una meseta que se extiende por varias décadas a medida que la temperatura se hace mayor.



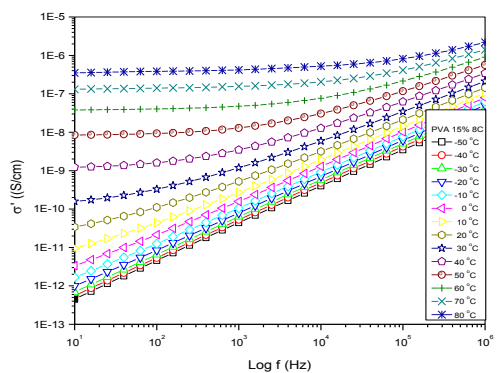
a



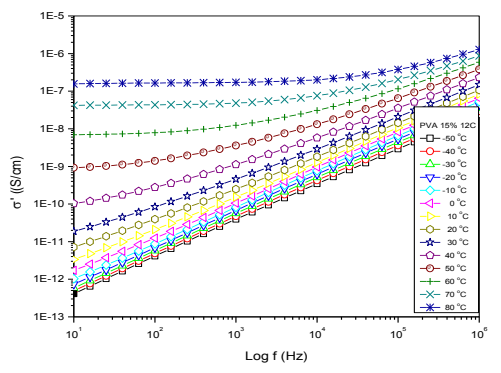
b



c



d



e

Figura 3.13. Representación del Log. de la conductividad real como función de la frecuencia para las muestras a. SC, b. 4C, c. 6C d. 8C y e. 12C a temperaturas entre -50°C y 80°C

La figura 3.14 muestra la conductividad imaginaria como función de la frecuencia para las muestras SC, 4, 6, 8 y 12 ciclos F/T a temperaturas entre -50 °C y 80 °C.

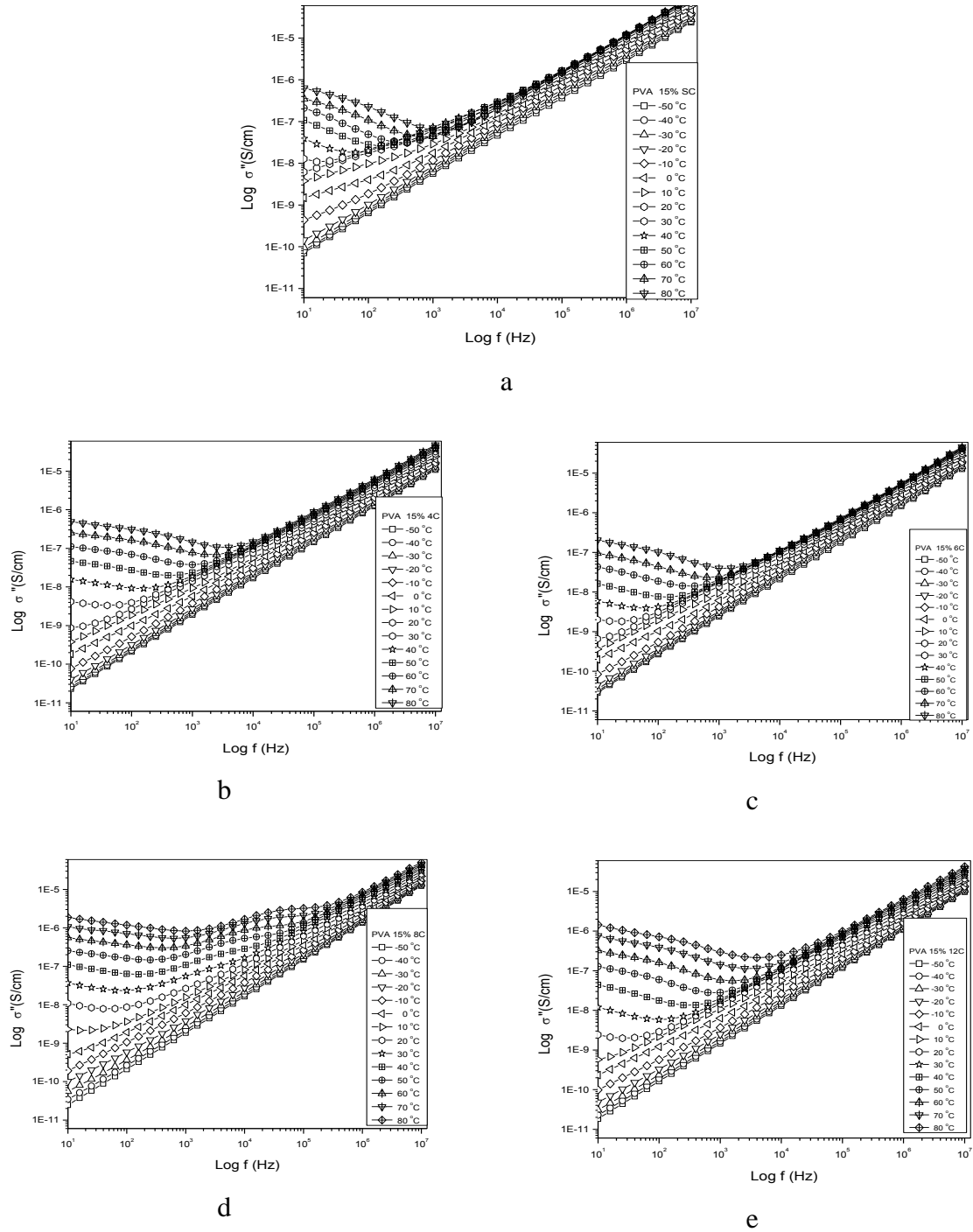


Figura 3.14. Representación del Log. de la conductividad imaginaria como función de la frecuencia para las muestras a. SC, b. 4C, c. 6C d. 8C y e. 12C a temperaturas entre -50 °C y 80 °C

Para las temperaturas entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa una dependencia lineal de la conductividad con la frecuencia, ya para temperaturas mayores se observa la aparición de una región que se va inclinando a medida que la temperatura se hace mayor. En la región de las frecuencias bajas y altas temperaturas las gráficas 3.14d y 3.14e manifiestan una desviación del comportamiento de meseta observado en la conductividad real.

La relación entre $\tau_{\text{máx}}$ ($1/2\pi f_{\text{máx}}$) y el recíproco de la temperatura y sus respectivos ajustes ($f_{\text{máx}}$ fue tomado del máximo de M'' vs la temperatura) para la relajación secundaria, β , de las muestras SC, 4C y 6C se presenta en la figura 3.15.

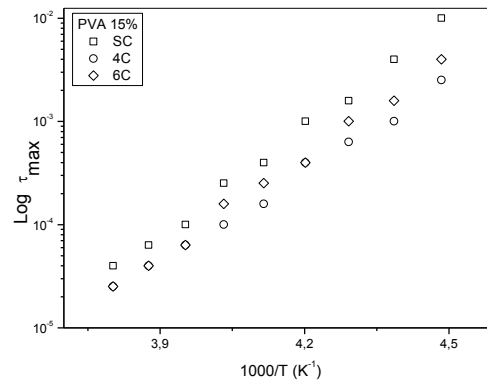


Figura 3.15. Representación de \log de $\tau_{\text{máx}}$ en función de $1000/T(\text{K}^{-1})$ para la relajación β para las muestras SC, 4C, 6C

La relajación β puede ser ajustada por la ecuación de Arrhenius

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(E_a/kT) \quad (53)$$

Donde $\tau_{\text{máx}}$ es el tiempo de relajación al cual M'' es máxima, E_a es la energía de activación, τ_0 es un parámetro constante característico del procesos de relajación y k es la constante de Boltzmann. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius las energías de activación, calculadas

como la pendiente de la línea recta en la anterior gráfica, son 65,40, 66,64 y 56,91 kJ/mol para las muestras SC, 4C y 6C respectivamente.

3.3.1 Discusión propiedades dieléctricas

El PVA es un polímero con una gran capacidad para producir hidrogeles a partir de procesos de congelamiento descongelamiento de sus soluciones. Stauffer y Peppas establecieron que se obtienen estructuras más entrecruzadas a mayor número de ciclos F/T (Stauffer y Peppas 1992) y por tanto diferentes propiedades de dichos materiales (Ricciardi y col 2004). La diferencia en las estructuras obtenidas variando el número de ciclos F/T se manifiesta en la respuesta dieléctrica, ϵ' , como se observa en la figura 3.5. La muestra SC presenta los mayores valores de permitividad dieléctrica, lo que indica un mayor número de dipolos orientándose con el campo eléctrico. Situación contraria se evidencia para la muestra de 12C en ella la permitividad obtiene los valores más pequeños, sugiriendo gran dificultad de los dipolos para seguir el campo o menos cantidad de ellos para responder a este estímulo (Singh y Gupta 1998). Con el aumento de la temperatura la permitividad también aumenta dado que las cadenas adquieren mayor capacidad de movimiento y por lo tanto los dipolos siguen más fácilmente el campo externo que se les aplicó y disminuyen el tiempo de relajación. Luego, si la temperatura aumenta mucho más empiezan a aparecer portadores de carga móviles que generan fenómenos de conducción como se puede observar en la figura 3.6, esta es la conocida conductividad d.c, σ' . A medida que crece la temperatura más movilidad adquiere la cadena polimérica y por tanto se hace más visible el fenómeno conductivo como se aprecia en la figura 3.6 y 3.7. Dichas corrientes pueden enmascarar los procesos de relajación dipolar como encontró el grupo de Bello en su trabajo con PCL (Laredo y col, 2007), de hecho en las representaciones de ϵ' no se evidencian procesos de relajación.

A bajas temperaturas y bajo la acción de un campo eléctrico oscilante hay una respuesta local de los dipolos de la zona amorfa de los xerogeles de PVA, esto se manifiesta como una relajación en la representación ϵ'' , figura 3.7. Este proceso se conoce como relajación secundaria, o relajación β , y ya fue señalado en los trabajos de Ishida y Kurosaki (Ishida y col. 1959 y Kurosaki y Furumaya. 1960). Con el aumento del número de ciclos esta relajación se hace menos visible dado que se generan más entrecruzamiento lo que puede significar menos dipolos y mayor heterogeneidad de la muestra facilitando la aparición de otros fenómenos como el de conducción o la polarización del electrodo, los cuales se observan en la figura 3.7d y 3.7e. Ya para temperaturas mayores a 30 °C los procesos conductivos o de polarización del electrodo se intensifican y se aprecia menos la relajación que además, se va desplazando hacia las altas frecuencias figura 3.8.

La visualización de los resultados dieléctricos en términos del módulo, M^* , permite resolver los diferentes procesos presentes en la muestra y que pueden quedar enmascarados en una representación en función de ϵ^* . De acuerdo con Wübbenhorst y Turnhout el formalismo M'' tiene la propiedad de convertir el aumento que se da a bajas frecuencias en ϵ'' , causado por la conductividad iónica, en un pico de conducción como se aprecia en la figura 3.16, con su máximo representando el tiempo de relajación óhmica (Wübbenhorst y Turnhout 2002). A bajas temperaturas, figura 3.9, el módulo imaginario permite apreciar, al igual que en ϵ'' , la relajación dipolar β . En las figuras 3.9 y 3.10 se puede observar un pico en M'' el cual se desplaza hacia las altas frecuencias con el aumento de la temperatura además, se aprecia como la amplitud del pico de relajación es más ancho a bajas temperaturas y se hace más definido a medida que la temperatura aumenta. La altura del pico aumenta a medida que la temperatura y los ciclos F/T se hacen mayores. De acuerdo a lo discutido por Dutta y coinvestigadores en su trabajo sobre PVA y polyanilina, la variación en la amplitud del pico M'' está relacionado con la distribución de los tiempos de relajación (Dutta, Biswas y De. 2002). Los picos de relajación para la muestra con 6 ciclos F/T aparecen a frecuencias más bajas que los de las demás muestras indicando como los grupos responsables de dicho fenómeno tienen uniones más fuertes en dicha muestra, (Ejemplo: para una temperatura de 50 °C la frecuencia de relajación de la muestra de 6C es

1584 Hz, las demás tiene su relajación a una frecuencia superior) fenómeno detectado por Mishra y Rao en sus investigaciones con PVA y mezclas de PVA y oxido de polietileno (Mishra y Rao, 1998). La relajación observada, presente entre 10^3 y 10^6 Hz, corresponde a las rotaciones de grupos de dipolos, uniones de hidrogeno, en la zona amorfa del PVA. A partir de los 30 °C para las muestras SC, 4C y 6C se hacen presentes dos procesos correspondientes a la relajación β y a fenómenos de conducción y de polarización del electrodo, figura 3.16. Este fenómeno de polarización del electrodo se observa en la representación $\sigma''(\omega)$ a bajas frecuencias, figura 3.14.

El comportamiento dieléctrico de los hidrogeles de PVA está determinado por el tipo de estructuras que generan los diferentes ciclos F/T a los que son sometidas sus soluciones. Una marcada diferencia entre las muestras SC, 4C, 6C con las de 8C y 12C se aprecia en la figura 3.11. En las muestras con menor cantidad de ciclos F/T y la SC se pueden apreciar dos fenómenos bien separados en frecuencia y temperatura que se desvían hacia zonas de altas temperaturas, figuras 3.10 y 3.11. Como ejemplo veamos los que ocurre con la muestra de 6C: en la figura 3.11c se aprecia un fenómeno en la región de bajas temperaturas y bajas frecuencias que se desplaza hacia las altas temperaturas, este corresponde a procesos conductivos y de polarización del electrodo. Éste último también se aprecia en la figura 3.14. El segundo corresponde a la relajación dipolar secundaria, relajación β , la cual se asocia con movimientos locales de los dipolos en la fase amorfa del polímero, hecho también encontrado en películas de PVA obtenidos bajo tratamiento térmico por De la Rosa y Mc Crown (De la Rosa y col. 2001, Mc Crown 1960, pág 332).

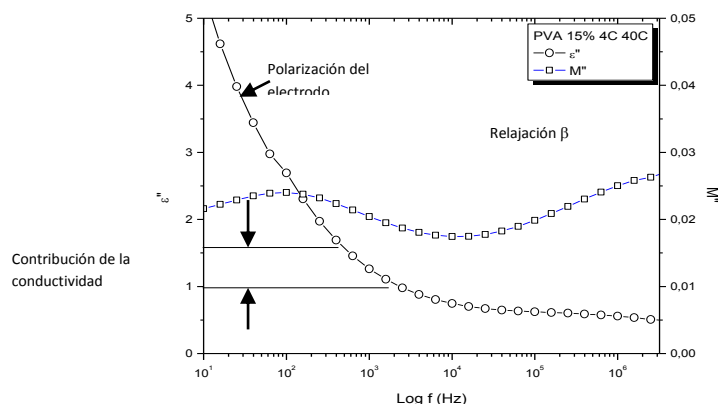


Figura 3.16. Espectro tomado a 40 °C para la muestra 4C, al lado izquierdo ϵ'' y al lado derecho M'' .

En las muestras con 8C y 12 C se observa un solo proceso que por su forma podría suponer la superposición de los dos fenómenos observados en las muestras SC y de menos ciclos. La diferencia en estos comportamientos puede asociarse con los diferentes grados de entrecruzamiento y la heterogeneidad que producen los ciclos F/T, a mayor número de ciclos mayor entrecruzamiento y más enredadas están las cadenas lo que podría significar mayor apiñamiento en las estructuras de 8C y 12C dificultando la respuesta de los dipolos al campo aplicado.

La grafica Cole-Cole, figura 3.12a, muestra un aumento de la intensidad de M'' de las muestras con menos ciclos respecto a las de mayores ciclos F/T y un corrimiento de la curva hacia el origen para la muestra SC. En la figura 3.12b, para las muestras de 4C y 6C se aprecia el inicio de otro proceso de relajación que puede deberse al movimiento adicional de cargas o a la orientación de grupos dipolares como lo explica Psarras y colaboradores en su trabajo con sistemas compuestos de kevlar y aluminio (Psarras, Manolakaki y Tsangaris. 2002). El paso de las curvas por el origen de los ejes evidencia la presencia de un fenómeno de relajación adicional, probablemente debido a conducción iónica en el material como lo sugiere el grupo de Smaoui (Smaoui y col. 2010). Esto significa bajos valores de M o altos valores de permitividad, fenómeno que aparece a

medida que aumenta la temperatura y fue encontrado en otros polímeros semicristalinos estudiados por Arous y su equipo (Arous y col. 2007). A bajas temperaturas las cargas están muy restringidas en su movimiento, lo que se manifiesta con curvas que no pasan por el origen y con la presencia de un solo proceso de relajación.

$\Delta M = M'_{\infty} - M'_s$ o su equivalente $\Delta\epsilon$ representa la magnitud de la polarización y es proporcional a la concentración de dipolos (Ishida y col. 1959). Este valor es mayor para las muestras de 6C como lo ilustra la figura 3.17 indicando la disponibilidad de dipolos para responder al campo eléctrico pero la mayor cantidad de zonas cristalinas en la muestra restringen su movimiento. A medida que aumenta el entrecruzamiento este valor se hace menor. De igual manera, ΔM crece con el aumento de la temperatura lo que de acuerdo con Ishida y colaboradores indica que son los dipolos de la región amorfa quienes mayor contribución tienen en la absorción dieléctrica (Ishida, Takada y Takayanagi. 1960).

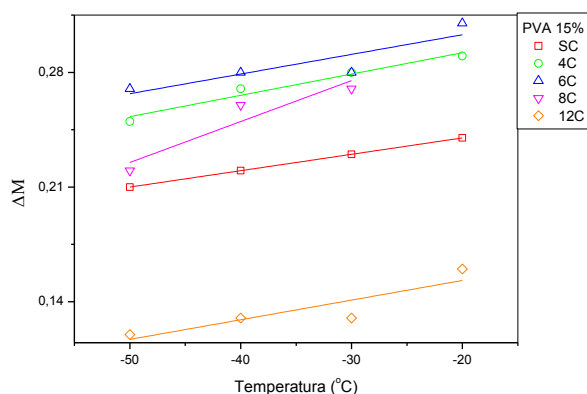


Figura 3.17. Dependencia de la temperatura de ΔM

De otro lado, en sistemas con gran heterogeneidad las pérdidas dieléctricas son mayores, esto se visualiza en curvas Cole-Cole mucho más pronunciadas. De acuerdo a este criterio, los xerogeles 8C y 12C corresponden a los sistemas más heterogéneos, figura 3.12b. Adicionalmente, se observa un desvío de las curvas hacia las bajas frecuencias

evidenciando la presencia de un efecto MWS (Maxwell-Wagner-Sillars o polarización interfacial) resultado observado por Psarras en sus compuesto poliméricos (Psarras, Manolaki y Tsangaris. 2002). Las gráficas Cole-Cole confirman el fenómeno de relajación observado en las figuras 3.10 y 3.11. La forma asumida por las curvas se desvía del comportamiento Debye (en cuyo caso sería un semicírculo perfecto).

Las energías de activación, calculadas a partir de la ecuación de Arrhenius sugieren que las fuerzas de unión más fuertes, las cuales se oponen a la reorientación dipolar, se dan para las muestras SC y 4C lo que está de acuerdo con lo propuesto por El-kader en su trabajo con PVA, (El-kader y col. 2008). La diferencia en la energía de activación entre las muestras SC y 4C con la de 6 ciclos es aproximadamente de 10 kJ/mol lo cual puede estar relacionado con la influencia que tiene el grado de entrecruzamiento en la estructura de las muestras. De acuerdo con Shteinberg, en un sistema entrecruzado químicamente la movilidad de la cadena se ve afectada dado que aparece un contrabalance entre la concentración de uniones de hidrogeno y la densidad de uniones químicas y por tanto hay poca dependencia de la energía de activación del grado de entrecruzamiento (Shteinberg y col. 1980). Este no es el caso en los hidrogeles de estudio dado que el procesamiento efectuado no introduce dicho entrecruzamiento químico y por tanto no hay este contrabalance, ello podría ser el origen de los anteriores resultados.

En cuanto a los tiempos de relajación, Kurosaki estableció que para materiales poliméricos que presentan muchos puentes de hidrógeno es difícil encontrar una relación con el concepto de restricción de la rotación de los dipolos (Kurosaki y Furumaya. 1960), dado que las fuerzas de fricción entre moléculas muy cercanas limitan cualquier movimiento relativo entre ellas y esto se hace mucho más complejo cuando el sistema es más heterogéneo. En los xerogeles de PVA existen fuertes interacciones dipolo – dipolo dado las uniones de hidrogeno y las uniones de hidrogeno entre cadenas poliméricas. En este caso, dipolos vecinos no pueden girar al mismo tiempo en el campo debido a la fricción interna. Un dipolo dado rotará únicamente después de que su vecino lo haya hecho y baje la

barrera de energía para su rotación dipolar. De acuerdo a la teoría de Sacks, en los materiales dieléctricos que poseen uniones de H o largas cadenas de dipolos éstas rotan de manera sucesiva. Este modelo considera un número de cadenas lineales de longitud uniforme, compuesta de n dipolos elementales, y orientadas aleatoriamente en el material (Kurosaki y Furumaya. 1960). En sistemas entrecruzados, como es el caso de los materiales de este estudio, esta sucesión se ve interrumpida por los enredos o bucles de las cadenas y por las microfracturas que oponen restricciones a la sucesión de rotación de los dipolos.

Los xerogeles de PVA tienen estructuras donde se mezclan zonas amorfas y cristalinas, esto hace posible que con el aumento de la temperatura la cristalinidad cambie. Dichos cambios de estructura originan, como lo sugiere Kulanthaisami y coinvestigadores, la reorientación de las moléculas en la matriz polimérica lo que causa los efectos conductivos en las muestras de PVA. La zona donde la conductividad es independiente de la frecuencia, conductividad d.c. se presenta en la región de bajas frecuencias y temperaturas altas. A estas frecuencias y temperaturas tanto ε' como ε'' toman valores grandes, correspondientes a efectos de polarización de la carga espacial y a movimientos de cargas libres, fenómeno analizado por Pissis y Kyritsis en hidrogeles de PHEA (Pissis y Kyritsis, 1997). La región de la meseta, descrita anteriormente, figura 3.13, indica que hay cargas móviles que se desplazan largas distancias. Por el contrario, la región que sucede a esta meseta representa un pozo de potencial (región de confinamiento de cargas).

La figura 3.18 muestra una gráfica de Arrhenius para la conductividad d.c. Las gráficas se ajustan al modelo Arrhenius (con $R^2 > 0,97$ para todos los casos)

$$\sigma'_{dc} = \sigma'_{dco} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (54)$$

Las energías de activación se aprecian en la tabla 3.3. Los resultados hallados indican que los procesos conductivos en estas muestras son determinados por el movimiento de la

cadena polimérica, como lo sugiere el equipo de Pissis (Pissis y Kyritsis, 1997), y por la heterogeneidad de la estructura de los xerogeles.

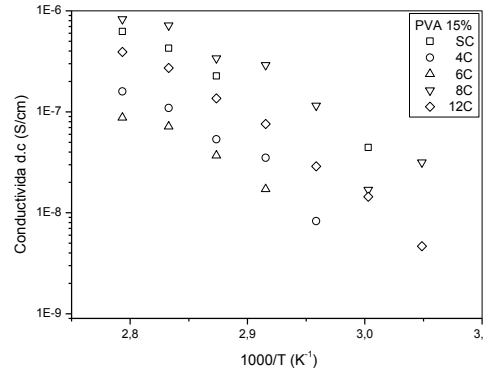


Figura 3.18. Dependencia de la conductividad d.c con la temperatura para los xerogeles SC, 4C, 6C, 8C y 12C.

Para determinar qué tanto se desvía el comportamiento de las muestras del modelo de Arrhenius se usa la siguiente expresión VTF (modelo seguido por Pissis y Kyritsis (Pissis y Kyritsis 1999):

$$\sigma'_{dc} = \sigma'_{dco} \exp\left(-\frac{DT'_o}{T - T'_o}\right) \quad (55)$$

Donde σ'_o , D y T'_o son constantes.

Este modelo permite clasificar los materiales en fuertes o frágiles, D se conoce como parámetro de fuerza. La representación de este modelo se aprecia en la figura 3.19 y los valores de D en la tabla 3.3. El índice de fragilidad parece ser independiente de la densidad de entrecruzamiento lo que está de acuerdo con lo planteado por Schonhal (Kremer y Schönhals, pág. 370). Según los rangos usados por Casalini y Roland los valores encontrados explican el carácter frágil de estos polímeros. (Casalini y Roland 2010).

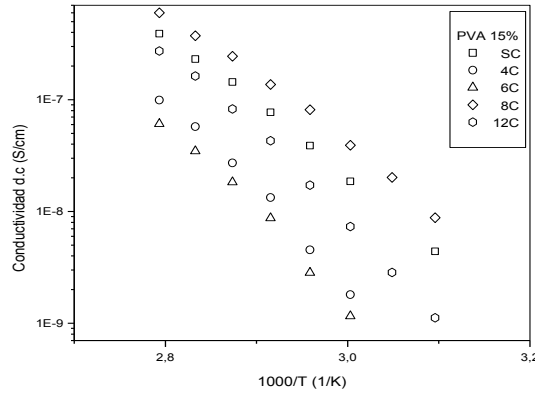


Figura 3.19. Representación VTF modificada para clasificación frágil/débil de las muestras SC, 4C, 6C, 8C y 12C (frecuencia de 39,11Hz).

De acuerdo con Bendler la cantidad de defectos móviles responsables de la conductividad iónica se puede calcular usando (Bendler, Fontanella y Shlesinger. 2002):

$$\sigma_{dc} = \sigma_o \exp\left(-\frac{B}{(T - T_c)^{3/2}}\right) \quad (56)$$

En esta ecuación B es una constante proporcional a la concentración de defectos móviles y T_c es la temperatura crítica para la condensación (coalescencia o nucleación) de los defectos. La ecuación 56 da un buen ajuste para las muestras SC, 8C y 12C, figura 3.20, y ha sido usada para muchos conductores iónicos (Pissis y col. 1999). Como indican los resultados la muestra con 12C tiene mayor concentración de defectos respecto a la de 8C y la SC más que las anteriores. Quiere decir esto que los ciclos F/T disminuyen la concentración de defectos.

La característica más destacable de los hidrogeles de PVA presentados en este estudio es el aumento de la conductividad con el aumento de la temperatura (similar a lo que encontró Pissis y Kyritsis con el aumento de contenido de agua). Especialmente notables es este aumento para temperaturas por debajo de T_g , ya desde los 40 °C se observa conductividad d.c. Este comportamiento es acorde con los altos valores de ϵ' para todas los xerogeles, este

fenómeno se asocian con la polarización y movimientos de cargas. Estos resultados denotan un incremento en la movilidad molecular de la cadena polimérica (Pissis y col. 1999).

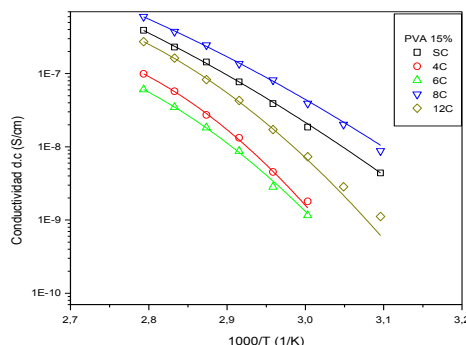


Figura 3.20. Dependencia de la conductividad d.c con la temperatura para los xerogeles SC, 4C, 6C, 8C y 12C según la el modelo VTF.

La relajación de la conductividad (observada en el cambio de comportamiento de la conductividad d.c) tiene su origen en la acumulación de cargas en las intercaras entre regiones de diferente conductividad bajo condiciones de conductividad d.c para la muestra en su conjunto, este modelo fue planteado por Yamamoto y Namikawa (Pissis y col, 1999). Igualmente, este cambio se traduce en un pico en la representación $M''(\omega)$ el cual marca la transición entre la movilidad de largo y corto rango de las cargas por las trayectorias de conducción.

Tabla 3.3. Parámetros obtenidos a partir de la conductividad d.c.

Muestra	SC	4C	6C	8C	12C
Ea (kJ/mol)	106,47	142,38	113,62	128,41	144,79
D	10,38	38,89	34,39	9,91	15,99
B	24949,28	---	---	16222,91	20683,
β	0,045	0,032	0,057	0,045	0,032

A bajas frecuencias el pico relacionado con la conductividad es poco amplio y no varía mucho para frecuencias menores a 100 Hz. El valor del parámetro β relacionado en la ecuación KWW se puede obtener a partir de la expresión (Dutta, Biswas y De. 2002, Pissis y col. 1999)

$$\beta = \frac{1,14}{w} \quad (57)$$

Con w la amplitud en la mitad del máximo del pico. Para frecuencias entre 10 Hz y 100Hz el valor de β se reporta en la tabla anterior. Los valores obtenidos indican estrecha distribución de los tiempos de relajación de la conductividad para las diferentes muestras (Pissis y Kyritsis 1997).

3.3.2 Ajuste de curvas

Para determinar cuál de los modelos describe mejor el comportamiento dieléctrico, el modulo imaginario de las muestras de PVA se retomarán y se ajustarán las curvas M'' según la ecuación de H-N. Se hace el ajuste de las curvas M'' en función de f dado que los parámetros α y β son más evidentes en estas gráficas (Runt and Fitzgerald pag 179).

Para los ajustes se realizó una regresión no lineal según el modelo H-N, donde α representa la amplitud de la relajación (dispersión) mientras β indica el carácter de oblicuidad (inclinación) de la curva. Para ello se usó el programa NLREG (Nonlinear Regression Analysis) con una confianza del 95%. En el proceso se evaluaron factores como el coeficiente ajustado de múltiple determinación, R_a^2 (%), el test de autocorrelación de Durbin Watson, la normalidad de los residuos, r , y la homocedasticidad.

La figura 3.21 presenta la dependencia del módulo imaginario de la frecuencia a una temperatura de -50 °C para las muestras SC, 4C, 6C, 8C y 12C, los símbolos representan los datos experimentales y las líneas solidas los ajustes de dichos datos de acuerdo al modelo H-N (Tsangaris y col. 1998):

$$M' = M_s M_\infty \left\{ \frac{[M_s A^\gamma + (M_\infty - M_s) \cos \phi] A^\gamma}{M_s^2 A^{2\gamma} + 2 A^\gamma (M_\infty - M_s) M_s \cos \phi + (M_\infty - M_s)^2} \right\} \quad (58)$$

$$M'' = M_s M_\infty \left\{ \frac{[(M_\infty - M_s) \sin \gamma \phi] A^\gamma}{M_s^2 A^{2\gamma} + 2A^\gamma (M_\infty - M_s) M_s \cos \gamma \phi + (M_\infty - M_s)^2} \right\} \quad (59)$$

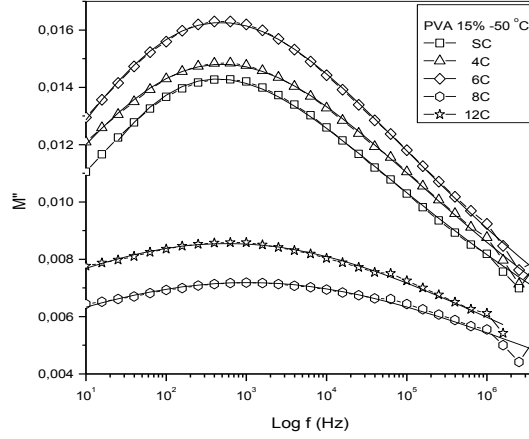


Figura 3.21. Variación de M'' en función de la frecuencia para las muestras SC, 4C, 6C, 8C y 12C a -50°C . Las curvas solidas corresponden los datos ajustados según H-N. Las demás curvas corresponden a los datos experimentales.

Con

$$A = \sqrt{\left[1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} \right]} \quad (60)$$

$$\phi = \tan^{-1} \left[\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right] \quad (61)$$

Con M_s y M_∞ los valores del módulo real a baja y alta frecuencias, ω es la frecuencia angular, τ es el tiempo de relajación, α y β son parámetros de forma.

La tabla 3.4 muestra los valores de los parámetros α , γ , y el tiempo de relajación τ para la temperatura de -50°C para las muestras de estudio, además de los datos estadísticos de la prueba (M_∞ se mantiene fijo).

Tabla 3.4. Parámetros de ajuste según H-N para la relajación secundaria de las muestras SC, 4C, 6C 8C y 12C.

	SC	4C	6C	8C	12C
α	0,6378	0.7383	0.7176	0.8453	0.8387
γ	0,3362	0.5547	0.5223	1	1
$\tau(s)$	0,02133	0,02424	0.02030	0.0104	0.01484
M_{∞}	1	1	1	1	1
M_s	0.8859	0.8894	0,8804	0.9329	0.9226
Ra %	99.39	99.54	99.78	94.58	98.93
Prob (F)		0.00001	0.00001	0.00001	000001
Durbin Watson	1.765	2.115	2.033	1.961	1.442
r (Normalidad)	0.783	0.837	0.874	0.824	0.905

Las muestras SC, 4C, 6C son afines con el modelo H-N y las de 8C y 12C corresponden con los modelos Cole-Cole. El valor más bajo de γ se obtiene para la muestra SC y los mayores para las muestras 8C y 12C.

Los ajustes cumplen con los criterios estadísticos de normalidad y homocedasticidad según se aprecia en la tabla 3.4.

De acuerdo a los valores obtenidos para las muestras con 8C y 12C, los ciclos de congelamiento/descongelamiento intervienen en el fenómeno de relajación, aparentemente generan más simetría en los tiempos de relajación del sistema como puede visualizarse en la figura 3.21. El ajuste para la segunda relajación a diferentes temperaturas se muestra en la gráfica 12. Y sus parámetros de ajuste en el anexo 4.

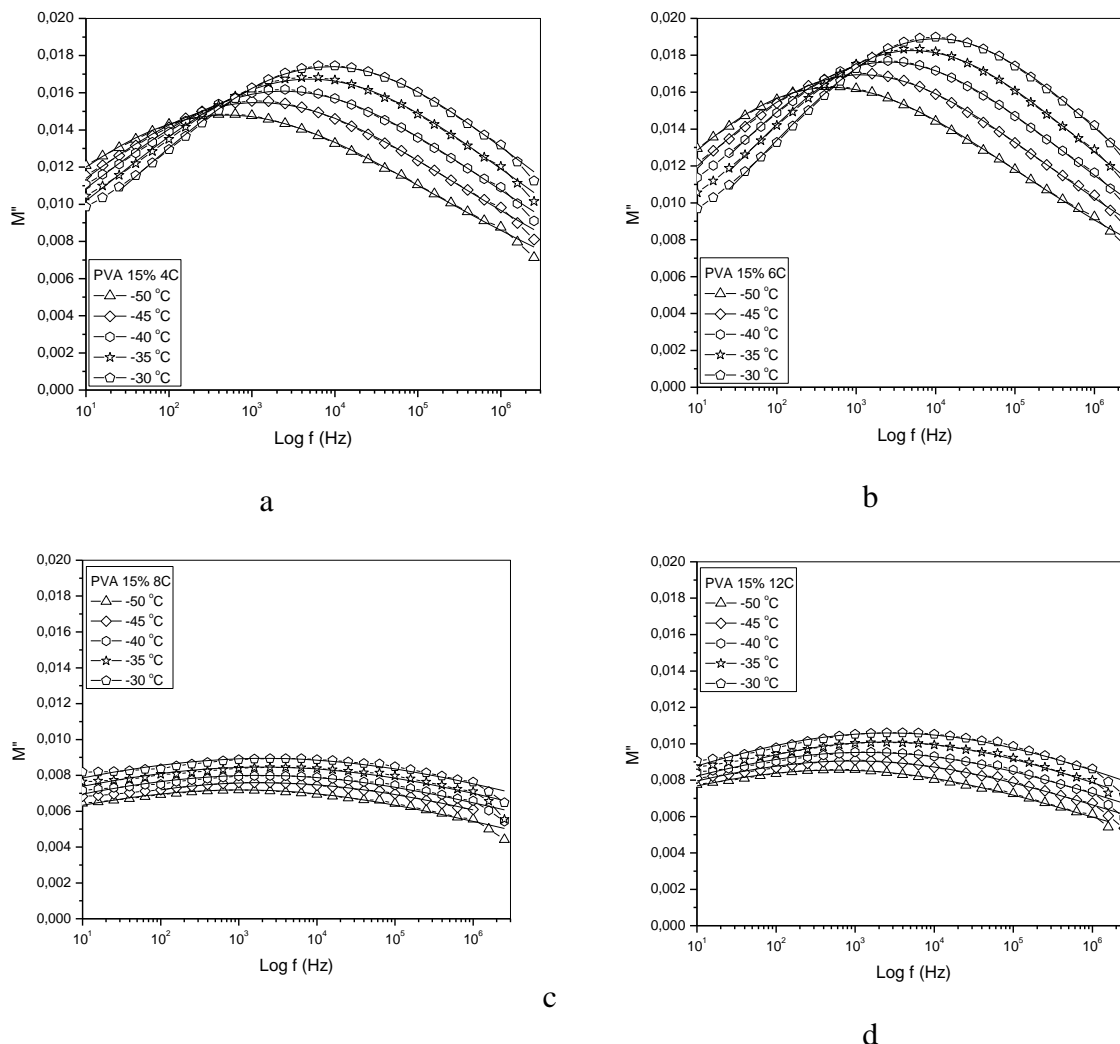


Figura 3.22. Variación de M'' en función de la frecuencia para las muestras SC, 4C, 6C, 8C y 12C a -50 °C - -30 °C . Las curvas solidas corresponden los datos ajustados según H-N. Las demás curvas corresponden a los datos experimentales.

3.3.3 Comportamiento dieléctrico de muestras hidratadas

Una de las características que hace a los hidrogeles de gran interés en diverso tipos de aplicaciones es su gran capacidad de absorción y retención de agua en su estructura. Para observar el comportamiento dieléctrico de estos sistemas se tomó la muestra de 4C.

A la muestra de 4 ciclos F/T se le hicieron medidas dieléctricas en estado hidrogel en las siguientes condiciones: en su proceso de secado se dejó llegar a un peso constante (hidratada 1) y luego se sumergió en agua por 10 minutos (hidratada 2). La figura 3.23a representa la permitividad real en función de la frecuencia para los hidrogeles de PVA de 4 ciclos F/T en estado hidrogel.

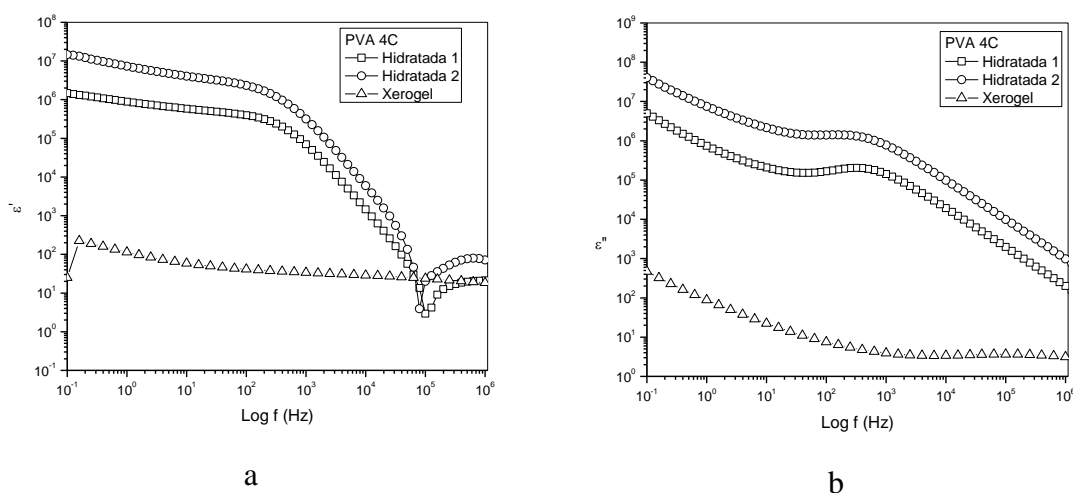


Figura 3.23. Permitividad y pérdidas dieléctricas de los hidrogeles de PVA de 4 ciclos a temperatura 25°C.

En la figura 3.23 se puede observar como a bajas frecuencias ϵ' asume valores muy altos, lo cual es una evidencia de la presencia de la “polarización de la carga espacial”. A bajas frecuencias las cargas tienen suficiente tiempo para llegar y acumularse en la interface entre el material y el electrodo antes de que el campo cambie de dirección. Esto causa un

alto valor de ϵ' . A medida que la frecuencia aumenta, no hay suficiente tiempo para que las cargas se acumulen en la interface entre el material y el electrodo.

La figura 3.23b muestra las pérdidas dieléctricas para el xerogel de PVA y para dos estados de hidratación de la muestra, a una temperatura de 25 °C. En la figura se puede observar como a bajas frecuencias las muestras hidratadas alcanzan valores muy grandes en las pérdidas dieléctricas, hasta de 10^8 . Este comportamiento es más propio del movimiento de cargas “libres” al interior del material que a un proceso de pérdida dieléctrica dipolar. Las cargas libres dentro del material crean altas perdidas dieléctricas, las cuales para el caso de la conductividad d.c. es inversamente proporcional a la frecuencia. Kyritsis y su grupo reportaron resultados similares trabajando con hidrogeles de poly(hidroxietyl acrilato) (Kyritsis y col 1995). Igualmente en la figura 3.23b se observa un proceso de relajación el cual es debido a que el agua en la muestra promueve el movimiento de cargas y puede contribuir vía la reorientación de sus propios dipolos a dicha relajación como lo reportó Kyritsis (Kyritsis y col. 1995). En la figura 3.23b se nota además, como la muestra más hidratada presenta la mayor amplitud en la relajación, manifestación del efecto plastificante del agua. (Kyritsis y col. 1995).

Por la naturaleza de los resultados obtenidos con las muestras hidratadas, el análisis se hace utilizando el formalismo de la impedancia y los resultados se exponen el anexo 5.

4. DISCUSIÓN GENERAL

Los hidrogeles de PVA obtenidos por entrecruzamiento físico a partir de ciclos de congelamiento/descongelamiento presentan una estructura que se ve afectada por los ciclos F/T dado que, las uniones de hidrógeno, los enredos de las cadenas poliméricas y los procesos de microfracturas (entendidas como rompimientos locales de las uniones de H ya formadas) originan zonas diferentes dentro del mismo material con propiedades dispares.

Es así como, las propiedades morfológicas, térmicas y termomecánicas revelan las diferentes estructuras presentes en estos materiales. Dichas diferencias se acentúan a partir de los 6 ciclos F/T. Las pruebas de espectroscopia dieléctrica señalan que se forman dos tipos de estructuras. Una donde prevalecen las respuestas de la relajación secundaria y procesos de conducción d.c. bien diferenciados, esto para las muestras SC, 4C y 6C y otra, para las muestras con 8C y 12C donde estos fenómenos se solapan.

Un resultado, contrario a lo esperado, es la aparición de corriente d.c por debajo de la Tg del material. Este fenómeno podría corresponder a que los entrecruzamientos dados por los OH, los enredos de las cadenas poliméricas, las microfracturas, defectos como microporos y en general heterogeneidad del material, creados por el método de obtención, hacen que se generen una gran cantidad de defectos que cuando la cadena se está relajando adquieran relevancia y puedan influir (gobernar) el proceso de relajación. Cuando la temperatura

baja, los defectos se inactivan y la respuesta de la cadena polimérica corresponde con los movimientos de la relajación β .

Para la situación anteriormente descrita, un solo modelo no explica el comportamiento de los hidrogeles es por eso que, a bajas temperaturas los modelos de Havriliak –Negami y Cole Cole dan cuenta de los procesos dieléctricos. Para los procesos a temperaturas mayores que 30 ° C donde los efectos conductivos empiezan a ser significativos el formalismo del módulo y los modelos asociados con las corrientes d.c son los que mejor describen el comportamiento del sistema estudiado. No se descarta la presencia de pequeñísimas cantidades de agua atrapada en la estructura que pueden estar contribuyendo a las corrientes que se detectaron. Estando la cadena polimérica tan enmarañada pueden quedar pequeñas trazas de agua en la estructura que responden rápidamente al campo eléctrico aplicado y superan la respuesta general de los dipolos y el movimiento colectivo de la cadena principal.

En sistemas tan complejos como los hidrogeles de PVA obtenidos por la técnica congelamiento/descongelamiento la respuesta dieléctrica va acompañada de diversos procesos que pueden quedar enmascarados por las respuestas aquí obtenidas.

Un modelo para dar cuenta de la estructura de los hidrogeles de PVA se representa en la figura 4.1.

La región A representa la estructura general de los hidrogeles polares, en ella se observan regiones plegadas que constituyen las fracciones cristalinas y sirven de unión al sistema. Los dipolos están más restringidos en su movimiento en la zona cristalina por tanto es la zona amorfa la que más compromiso tiene con la respuesta dieléctrica. La estructura molecular interna del material puede estar conformada por uniones de hidrogeno

intramoleculares, figura B, o intermoleculares, figura C. Cada estructura polar tiene mayor o menor facilidad de responder al campo eléctrico aplicado dependiendo de la fortaleza de las uniones que tenga. Las uniones de hidrogeno formadas en los primeros ciclos F/T se pueden reforzar en sucesivos ciclos o pueden formarse nuevas uniones. Adicionalmente, algunas molécula de agua pueden quedar atrapadas haciendo parte de la estructura del hidrogel en uniones intermoleculares o intramoleculares en las configuraciones mostradas en las figuras E, F, G y D como agua libre atrapada en los microporos. Estas conformaciones tendrán diferente capacidad para responder a los campos eléctricos aplicados. Es así como dependiendo de la cantidad de estas estructuras que se formen en cada ciclo será la respuesta dieléctrica.

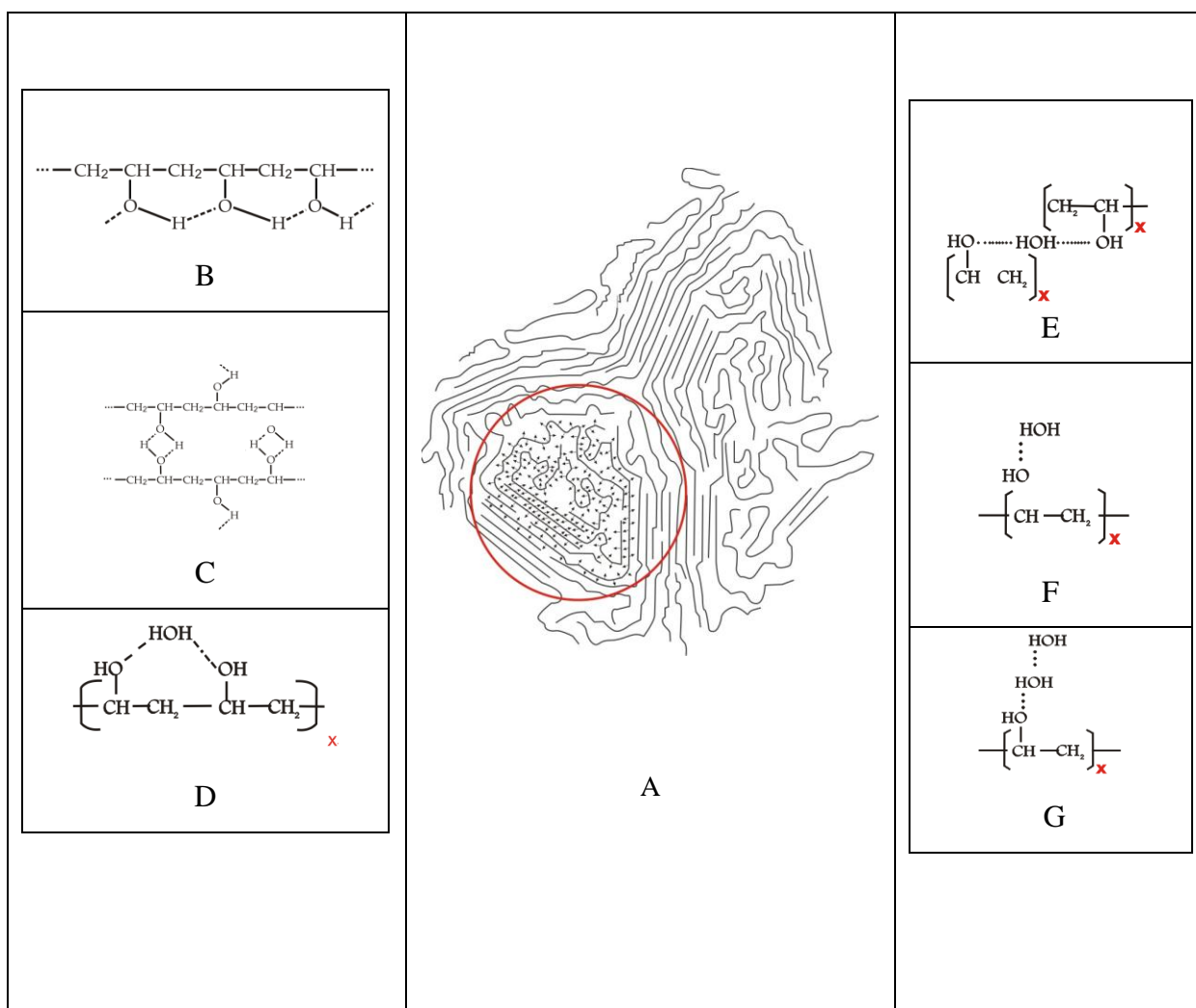


Figura 4.1. Modelo representativo de la estructura polar de un hidrogel de PVA

Un estudio cuantificando las diferentes estructuras descritas anteriormente combinado con las técnicas DRS y la técnica de corrientes de despolarización termoestimuladas, TSDC, podrían esclarecer la contribución de las diferentes conformaciones en la respuesta dieléctrica.

5. CONCLUSIONES

En este estudio se obtuvieron hidrogeles de PVA por una técnica física sometiendo soluciones del polímero a diferentes ciclos de congelamiento/descongelamiento y determinando sus características morfológicas, térmicas, termo-mecánicas y dieléctricas.

Los hidrogeles de PVA sometidos a 4C, 6C, 8C y 12C de congelamiento/descongelamiento presentan dos fenómenos de relajación uno a bajas temperaturas, llamado relajación β , que corresponde a movimientos locales de los dipolos y otro debido a la conductividad que aparece en el material como consecuencia de su heterogeneidad.

Los ciclos de congelamiento/descongelamiento producen dos grupos de estructuras diferentes de acuerdo con la respuesta dieléctrica analizada. El primer grupo lo define los primeros 6 ciclos F/T y el segundo, se obtiene con 8 y 12 ciclos. Las muestras con menos ciclos F/T presentan una respuesta dieléctrica donde se pueden distinguir tanto procesos de polarización como conductivos. En las muestras con mayor cantidad de ciclos estos fenómenos quedan solapados debido a que la estructura polimérica generada tiene más restricciones para dar su respuesta dipolar.

La estructura de los hidrogeles de PVA la determinan principalmente las uniones de hidrogeno, al aumentar los ciclos F/T se promueven estas uniones. No obstante, el aumentar

los ciclos produce tensiones en el interior del material las cuales crean rompimientos de estas uniones lo cual genera el detrimento de sus propiedades.

Los valores encontrados para ΔM permiten concluir que son los dipolos de la zona amorfa los que tienen el mayor efecto sobre la respuesta dieléctrica de los hidrogeles de PVA con las zonas cristalinas restringiendo su orientación con el campo eléctrico aplicado.

Los modelos de Havriliak –Negami y Cole-Cole son los que mejor representan el comportamiento dieléctrico, a bajas temperaturas, de los hidrogeles de PVA obtenidos en este trabajo. A temperaturas superiores a 30 °C predomina el fenómeno conductivo y la respuesta σ' dc determina el comportamiento del material.

6. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Dada la complejidad de los hidrogeles de PVA producidos por la técnica congelamiento/descongelamiento y a que son diversas las variables a controlar en su procesado se hace necesario, para dilucidar aún más la respuesta dieléctrica de estos materiales, intervenir, principalmente, sobre la tasa de descongelamiento, la concentración y el PM del PVA. Igualmente el proceso de secado de las muestras puede modificar la estructura obtenida, por tanto esta variable también debería controlarse rigurosamente.

La espectroscopía de relajación dieléctrica es una técnica poco utilizada en el estudio de hidrogeles a pesar de su potencial para develar la estructura y propiedades dieléctricas de los materiales. Para obtener mayor información sobre los hidrogeles de PVA se recomienda realizar espectroscopia en una banda más amplia de frecuencias y temperaturas. Adicionalmente, la técnica de corrientes de despolarización termoestimuladas, TSDC, tienen mayor resolución (10^{-2} – 10^{-4} Hz) y podría dar información más fina sobre lo que está ocurriendo al interior del material.

La morfología de los criogeles de PVA son difíciles de estudiar por las técnicas SEM y AFM dado la rugosidad superficial de las muestras y el cambio en la estructura que produce la preparación para el SEM. Por tanto, se recomienda usar microscopia confocal láser para estudios morfológicos y así tener el sistema en condiciones más parecidas a su ambiente natural.

La utilización de los hidrogeles de PVA como dieléctricos en un biosensor fue la motivación inicial para emprender este estudio, para proponer en un futuro esta aplicación se requiere controlar la morfología y estructura de estos hidrogeles. Una posible solución podría estar en los nano o microhidrogeles, por tanto se propone estudiar estos sistemas como posibles dieléctricos para biosensores capacitivos.

Los hidrogeles de PVA y sus compuestos siguen siendo hoy en día objeto de gran interés dadas las aplicaciones que ellos encuentran en varias ramas de la industria y la medicina. La técnica de congelamiento/descongelamiento produce estructuras complejas difíciles de reproducir y analizar por tanto se debe dedicar más trabajo a dicha técnica con el fin de encontrar los parámetros claves que permitan superar dichas dificultades.

BIBLIOGRAFÍA

1. Abd El-kader, F., Osman, W., Mahmoud, K. & Basha, M. Dielectric investigations and ac conductivity of polyvinyl alcohol films doped with europium and terbium chloride. *Physica B: Condensed Matter* 403, 3473-3484 (2008).
2. Abella, Martin & Martínez, Duart Física de dieléctricos. (Boixareu: Barcelona, 1984).
3. Adhikari, B., Majumdar S. Polymer in Sensor Applications, *Progress in Polymer Science*, 29, 699766, 2004.
4. Anseth, K.S., Bowman, C.N. & Brannon-Peppas, L. Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. *Biomaterials* 17, 1647-1657 (1996).
5. Arous, M., Amor, I.B., Kallel, A., Fakhfakh, Z. & Perrier, G. Crystallinity and dielectric relaxations in semi-crystalline poly(ether ether ketone). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68, 1405-1414 (2007).
6. Asami, K. Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy. *Progress in Polymer Science* 27, 1617-1659 (2002).
7. Awadhia, A., Patel, S. & Agrawal, S. Dielectric investigations in PVA based gel electrolytes. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 52, 61-68, 2006.
8. Barrera, Julián Esteban, Rodríguez, Jhon Alexander; Perilla, Jairo Ernesto; Algecira, Néstor Ariel. (2007). Estudio de la degradación térmica de poli(alcohol vinílico) mediante termogravimetría y termogravimetría diferencial. *Ingeniería e Investigación*, 100-105.
9. Bendler, J.T., Fontanella, J.J. & Shlesinger, M.F. Anomalous defect diffusion near the glass transition. *Chemical Physics* 284, 311-317 (2002).
10. Bhargav, P.B., Mohan, V.M., Sharma, A. & Rao, V. Investigations on electrical properties of (PVA:NaF) polymer electrolytes for electrochemical cell applications. *Current Applied Physics* 9, 165-171 (2009).
11. Bhat, N., Nate, M., Kurup, M., Bambole, V. & Sabharwal, S. Effect of [gamma]-radiation on the structure and morphology of polyvinyl alcohol films. *Nuclear Instruments and Methods in*

- Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 237, 585-592 (2005).
12. Bin, Y., Mine, M., Koganemaru, A., Jiang, X. & Matsuo, M. Morphology and mechanical and electrical properties of oriented PVA-VGCF and PVA-MWNT composites. *Polymer* 47, 1308-1317 (2006).
 13. Blythe, Tony & Bloor, David *Electrical Properties of Polymers*. (Cambridge: USA, 2005).
 14. Bolto, B., Tran, T., Hoang, M. & Xie, Z. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. *Progress in Polymer Science* 34, 969-981 (2009).
 15. Casalini, R. & Roland, C.M. Effect of crosslinking on the secondary relaxation in polyvinylethylene. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 48, 582-587 (2010).
 16. Cascone, M. G.; Lazzeri, L.; Sparvoli, E.; Scatena, M.; Serino, L. P.; Danti, S. J. of *Materials in Medicine* 2004, 15, 1309-1313.
 17. Cauich-Rodríguez, J.V., Deb, S. & Smith, R. Physicochemical characterization of hydrogels based on polyvinyl alcohol-vinyl acetate blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 3578-3590 (2001).
 18. Chandar Shekar, B., Veeravazhuthi, V., Sakthivel, S., Mangalaraj, D. & Narayandass, S.K. Growth, structure, dielectric and AC conduction properties of solution grown PVA films. *Thin Solid Films* 348, 122-129 (1999).
 19. David, D. J. & Misra, Ashok *Relating materials properties to Structure*. (Lancaster: Pennsylvania, 1999).
 20. De La Rosa, A., Heux, L. & Cavaillé, J.Y. Secondary relaxations in poly(allyl-alcohol), PAA, and poly(vinyl alcohol), PVAPart I. Mechanical relaxations compared with mechanical behavior of cellulose and dextran in the presence of polar solvent. *Polymer* 41, 7547-7557 (2000).
 21. De La Rosa, A., Heux, L. & Cavaill, J.Y. Secondary relaxations in poly(allyl alcohol), PAA, and poly(vinyl alcohol), PVA. II. Dielectric relaxations compared with dielectric behaviour of amorphous dried and hydrated cellulose and dextran. *Polymer* 42, 5371-5379 (2001).
 22. De Oliveira, H.P., Albuquerque Jr., J. J. F., Nogueiras, C., Rieumont, J. Physical chemical behavior of enteric polymer in drug release systems, *International Journal of Pharmaceutics*, 366, 185-189, 2009.
 23. Duan, B. et al. A nanofibrous composite membrane of PLGA-chitosan/PVA prepared by electrospinning. *European Polymer Journal* 42, 2013-2022 (2006).
 24. Dutta, P., Biswas, S. & De, S.K. Dielectric relaxation in polyaniline-polyvinyl alcohol composites. *Materials Research Bulletin* 37, 193-200 (2002).

25. El Fray, M., Pilasziewicz, A., Swieszkowski, W. & Kurzydłowski, K.J. Morphology assessment of chemically modified cryostructured poly(vinyl alcohol) hydrogel. *European Polymer Journal* 43, 2035-2040 (2007).
26. Fergg, F. & J. Keil, F. Diffusion and reactions of multicomponent electrolytes in poly(vinyl alcohol) hydrogels -- modeling and experiment. *Chemical Engineering Science* 56, 1305-1315 (2001).
27. Gholap, S.G., Jog, J.P. & Badiger, M.V. Synthesis and characterization of hydrophobically modified poly(vinyl alcohol) hydrogel membrane. *Polymer* 45, 5863-5873 (2004).
28. Gun'ko, V. et al. Relaxation phenomena in poly(vinyl alcohol)/fumed silica affected by interfacial water. *Journal of Colloid and Interface Science* 312, 201-213 (2007).
29. Gupta, S. et al. Composition dependent structural modulations in transparent poly(vinyl alcohol) hydrogels. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 74, 186-190 (2009).
30. Hamzah Harun, M. et al. Dielectric Properties of Poly (vinyl alcohol)/Polypyrrole Composite Polymer Films. *Journal for the advancement of science & arts* 1, 9-14 (2009).
31. Hassan, C. M. y Peppas, N. Structure and Morphology of Freeze/Thawed PVA Hydrogels, *Macromolecules*, 33, 2472-2479, 2000
32. Hassan, C.M., Stewart, J.E. & Peppas, N.A. Diffusional characteristics of freeze/thawed poly(vinyl alcohol) hydrogels: applications to protein controlled release from multilaminate devices. *Eur J Pharm Biopharm* 49, 161-165 (2000).
33. Hassan, C.M., Ward, J.H. & Peppas, N.A. Modeling of crystal dissolution of poly(vinyl alcohol) gels produced by freezing/thawing processes. *Polymer* 41, 6729-6739 (2000).
34. Hema, M., Selvasekerapandian, S., Sakunthala, A., Arunkumar, D., Nithya, H. Structural, vibrational and electrical characterization of PVA-NH₄Br polymer electrolyte system, *Physica B: Condensed Matter*, 403, 2740-2747, 2008.
35. Hickey, A.S. & Peppas, N.A. Mesh size and diffusive characteristics of semicrystalline poly(vinyl alcohol) membranes prepared by freezing/thawing techniques. *Journal of Membrane Science* 107, 229-237 (1995).
36. Ishida, Y., Yōshino, M., Takayanagi, M. & Irie, F. Dielectric studies on cellulose fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 1, 227-235 (1959).
37. Ishida, Y., Takada, Y. & Takayanagi, M. Studies on dielectric properties of polyvinyl alcohol. *Colloid & Polymer Science* 168, 121-124-124 (1960).
38. Jonscher, A. K. Presentation and interpretation of dielectric data, *Thin Solid Films*, 50, 187-204, 1978
39. Kao, C., K Dielectric phenomena in solids. (Academic Press: USA, 2004).

40. Katime, Issa, Katime, Oscar & Katime, Daniel Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. (Servicio editorial de la Universidad del país Vasco: País Vasco, 2004).
41. Katime, I., Parada, L.G., Meaurio, E. & Cesteros, L.C. Poly(N,N-dimethylacrylamide)/copolymers of vinyl alcohol blends: effect of the comonomer. *Polymer* 41, 1369-1375 (2000).
42. Konsta, A.A., Daoukaki, D., Pissis, P. & Vartzeli, K. Hydration and conductivity studies of polymer-water interactions in polyacrylamide hydrogels. *Solid State Ionics* 125, 235-241 (1999).
43. Kremer, F. & Schönhals, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. (Springer: Alemania, 2003).
44. Krumova, M., López, D., Benavente, R., Mijangos, C. & Pereña, J.M. Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). *Polymer* 41, 9265-9272 (2000).
45. Kulanthaisami, S., Mangalaraj, D. & Narayandass, S.K. Conduction studies on polyvinyl alcohol films. *European Polymer Journal* 31, 969-975 (1995).
46. Kurosaki, S. & Furumaya, T. Hydrogen bond chains and dielectric relaxation of polyvinyl alcohol. *J. Polym. Sci.* 43, 137-148 (1960).
47. Kyritsis, A., Pissis, P., Gómez Ribelles, J.L. & Monleón Pradas, M. Dielectric relaxation spectroscopy in PHEA hydrogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 172-174, 1041-1046 (1994).
48. Kyritsis, A., Pissis, P., Ribelles, J.L.G. & Pradas, M.M. Polymer-water interactions in poly(hydroxyethyl acrylate) hydrogels studied by dielectric, calorimetric and sorption isotherm measurements. *Polymer Gels and Networks* 3, 445-469 (1995).
49. Laredo, E., Grima, M., Bello, A. & Lopezcarrasquero, F. Segmental dynamics in nanophase separated comb-like polymers with long side chains. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, 4324-4329 (2007).
50. Li, J.K., Wang, N. & Wu, X.S. Poly(vinyl alcohol) nanoparticles prepared by freezing-thawing process for protein/peptide drug delivery. *Journal of Controlled Release* 56, 117-126 (1998).
51. Liu, Y. et al. Thermal behavior and mechanical properties of physically crosslinked PVA/Gelatin hydrogels. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 3, 203-209 (2010).
52. Lozinsky, V. I., Domotenko, L.V., Zubov, A. L., Siemel, I.A. Study of Cryosturcturation of Polymer Syatems. XII. Poly(vinyl alcohol) Cryogels: Influence of Low-Molecular Electrolytes, *J. of Applied Sci.* 61, 1991-1998, 1996

53. Lozinsky, V. Cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol) solutions. *Russ. Chem. Rev.* 67, 573-586 (1998).
54. Macdonald, J.R. Comments on the electric modulus formalism model and superior alternatives to it for the analysis of the frequency response of ionic conductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70, 546-554 (2009).
55. Mahendia, S., Tomar, A. & Kumar, S. Electrical conductivity and dielectric spectroscopic studies of PVA-Ag nanocomposite films. *Journal of Alloys and Compounds* 508, 406-411 (2010).
56. Mallik, H., Sarkar, A. Electrical characterization of ion conducting biopolymeric gel complexes *Journal of Noncrystalline Solids*, 352, 795800, 2006.
57. Mc Crum, N. G., Buckley C. P & Bucknall, C. B *Principles of Polymer Engineering*. (Oxford: Great Britain, 1988).
58. Mc Crum, N. G., Read, B. E. & Williams G *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. (Dover publications: New York, 1967).
59. Mc Gann, M.J., Higginbotham, C.L., Geever, L.M. & Nugent, M.J. The synthesis of novel pH-sensitive poly(vinyl alcohol) composite hydrogels using a freeze/thaw process for biomedical applications. *International Journal of Pharmaceutics* 372, 154-161 (2009).
60. Menard, Kevin P. *Dynamic Mechanical Analysis*. (CRC Press: USA, 1999).
61. Migahed, M.D., Bakr, N.A., Abdel-Hamid, M.I., El-Hanafy, O. & El-Nimr, M. Dielectric relaxation and electric modulus behavior in poly(vinyl alcohol)-based composite systems. *J. Appl. Polym. Sci.* 59, 655-662 (1996).
62. Mishra, R. & Rao, K. Electrical conductivity studies of poly(ethyleneoxide)-poly(vinylalcohol) blends. *Solid State Ionics* 106, 113-127 (1998).
63. Moynihan, C.T. Analysis of electrical relaxation in glasses and melts with large concentrations of mobile ions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 172-174, 1395-1407 (1994).
64. Moynihan, C. Description and analysis of electrical relaxation data for ionically conducting glasses and melts. *Solid State Ionics* 105, 175-183 (1998).
65. Nakano, Y., Bin, Y.; Bando, M.; Nakashima, T.; Okuno, T.; Kurosu, H.; Matsuo, M. Structure and mechanical properties of chitosan/poly(vinyl alcohol) blends films. *Marcromolecules. Symp.* 2007, 258, 63-81.
66. Ni, N. & Zhao, K. Dielectric analysis of chitosan gel beads suspensions: Influence of low crosslinking agent concentration on the dielectric behavior. *Journal of Colloid and Interface Science* 312, 256-264 (2007).

67. Nikolic, V.M., Krkljes, A., Popovic, Z.K., Lausevic, Z.V. & Miljanic, S.S. On the use of gamma irradiation crosslinked PVA membranes in hydrogen fuel cells. *Electrochemistry Communications* 9, 2661-2665 (2007).
68. Novocontrol, Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems: applications Note Dielectric 1, Scchönhals, Germany.
69. Nugent, M.J. & Higginbotham, C.L. Preparation of a novel freeze thawed poly(vinyl alcohol) composite hydrogel for drug delivery applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 67, 377-386 (2007).
70. Paranhos, C.M., Soares, B.G., Machado, J.C., Windmöller, D. & Pessan, L.A. Microstructure and free volume evaluation of poly(vinyl alcohol) nanocomposite hydrogels. *European Polymer Journal* 43, 4882-4890 (2007).
71. Park, J., Park, J. & Ruckenstein, E. Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels. *Polymer* 42, 4271-4280 (2001).
72. Peppas, N., Merrill, E. W., Differential Scanning Calorimetry of Crystallized PVA Hydrogels. *J. of Applied Polymer Science*, 20, 1976, 1457-1465.
73. Peppas, N.A. & Mongia, N.K. Ultrapure poly(vinyl alcohol) hydrogels with mucoadhesive drug delivery characteristics. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 43, 51-58 (1997).
74. Pissis, P., Kyritsis, A., Konsta, A.A. & Daoukaki, D. Polymer-water interactions in PAA hydrogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 149, 253-262 (1999).
75. Pissis, P., Kyritsis, A., Konsta, A.A. & Daoukaki, D. Dielectric studies of molecular mobility in hydrogels. *Journal of Molecular Structure* 479, 163-175 (1999).
76. Pissis, P., Kyritsis, A. & Shilov, V.V. Molecular mobility and protonic conductivity in polymers: hydrogels and ionomers. *Solid State Ionics* 125, 203-212 (1999).
77. Pissis, P. & Kyritsis, A. Electrical conductivity studies in hydrogels. *Solid State Ionics* 97, 105-113 (1997).
78. Psarras, G.C., Manolakaki, E. & Tsangaris, G.M. Electrical relaxations in polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 33, 375-384 (2002).
79. Raju, Gorur G. Dielectrics in Electric Fields. Marcel Dekker. (Marcel Dekker: USA, 2003).
80. Razzak, M.T. et al. The characterization of dressing component materials and radiation formation of PVA-PVP hydrogel. *Radiation Physics and Chemistry* 55, 153-165 (1999).

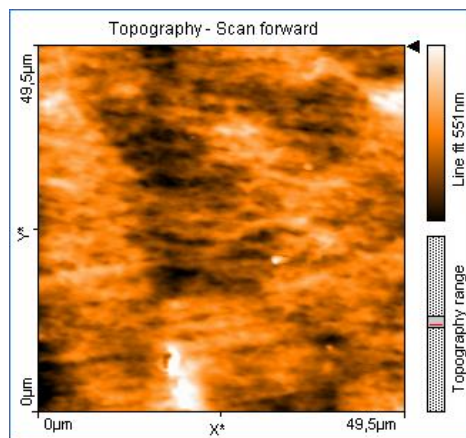
81. Ricciardi, R., Gaillet, C., Ducouret, G., Lafuma, F. & Lauprêtre, F. Investigation of the relationships between the chain organization and rheological properties of atactic poly(vinyl alcohol) hydrogels. *Polymer* 44, 3375-3380 (2003).
82. Ricciardi, R., Auriemma, F., De Rosa, C. & Lauprêtre, F. X-ray Diffraction Analysis of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels, Obtained by Freezing and Thawing Techniques. *Macromolecules* 37, 1921-1927 (2004).
83. Richert, R. The modulus of dielectric and conductive materials and its modification by high electric fields. *Journal of Non-Crystalline Solids* 305, 29-39 (2002).
84. Rubinstein, Michael. & Colby, Ralph H *Polymer Physics*. (Oxford: Great Britain, 2003).
85. Runt, James P & Fitzgerald, John J. *Dielectric spectroscopy of polymeric materials. Fundamentals and applications*. (American Chemical Society: USA, 1997).
86. Samouillan, V., Tintar, D. & Lacabanne, C. Hydrated elastin: Dynamics of water and protein followed by dielectric spectroscopies. *Chemical Physics* 385, 19-26 (2011).
87. Sarti, B. & Scandola, M. Viscoelastic and thermal properties of collagen/poly(vinyl alcohol) blends. *Biomaterials* 16, 785-792 (1995).
88. Sengwa, R. & Sankhla, S. Dielectric dispersion study of coexisting phases of aqueous polymeric solution: Poly(vinyl alcohol) + poly(vinyl pyrrolidone) two-phase systems. *Polymer* 48, 2737-2744 (2007).
89. Shafee, E.El., 2001. The influence of semicrystalline morphology on the dielectric relaxation properties of poly(3-hydroxybutyrate). *European Polymer Journal*, 37(8), págs.1677-1684.
90. Shteinberg, V., Ol'khov, Y., Melent'ev, A. & Baturin, S. The effect of crosslinking density of dielectric relaxation in polyurethane elastomers. *Polymer Science U.S.S.R.* 22, 269-274 (1980).
91. Singh, K.P. & Gupta, P.N. Study of dielectric relaxation in polymer electrolytes. *European Polymer Journal* 34, 1023-1029 (1998).
92. Smaoui, H., Arous, M., Guermazi, H., Agnel, S. & Toureille, A. Study of relaxations in epoxy polymer by thermally stimulated depolarization current (TSDC) and dielectric relaxation spectroscopy (DRS). *Journal of Alloys and Compounds* 489, 429-436 (2010).
93. Stauffer, S.R. & Peppast, N.A. Poly(vinyl alcohol) hydrogels prepared by freezing-thawing cyclic processing. *Polymer* 33, 3932-3936 (1992).
94. Trieu, H. & Qutubuddin, S. Poly(vinyl alcohol) hydrogels: 2. Effects of processing parameters on structure and properties. *Polymer* 36, 2531-2539 (1995).
95. Tsangaris, G.M., Psarras, G.C. & Kouloumbi, N. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems. *Journal of Materials Science* 33, 2027-2037 (1998).

96. Valentín, J. L., López, D. Hernandez, R., Mijangos, C., Saalwächter, K. Structure of Poly(vinyl alcohol) CryoHydrogels as studied by Proton LowField NMR Spectroscopy, *Macromolecules*, 42, 263272, 2009.
97. Viciosa, M., Dionísio, M. & Gómez Ribelles, J. Kinetics of free radical polymerization probed by dielectric relaxation spectroscopy under high conductivity conditions. *Polymer* 52, 1944-1953 (2011).
98. Wagner, H. & Richert, R. Dielectric relaxation of the electric field in poly(vinyl acetate): a time domain study in the range 10⁻³-10⁶ s. *Polymer* 38, 255-261 (1997).
99. Willcox, P. J., et al. Microesturcture of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Freeze/Thaw Cycling, *J. of Poly. Sci: Part B: Poly. Phy.*, 37, 34383454, 1999.
100. Wehn, R., Lunkenheimer, P. & Loidl, A. Broadband dielectric spectroscopy and aging of glass formers. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, 3862-3870 (2007).
101. Wübbenhors, M. & van Turnhout, J. Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling. *Journal of Non-Crystalline Solids* 305, 40-49 (2002).
102. Xu, P. & Zhang, X. Investigation of MWS polarization and dc conductivity in polyamide 610 using dielectric relaxation spectroscopy. *European Polymer Journal* 47, 1031-1038 (2011).
103. Yokoyama, F., Masada, I., Shimamura, K., Ikawa, T. & Monobe, K. Morphology and structure of highly elastic poly(vinyl alcohol) hydrogel prepared by repeated freezing-and-melting. *Colloid & Polymer Science* 264, 595-601-601 (1986).

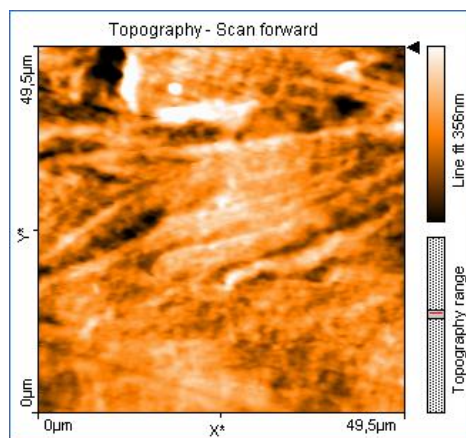
ANEXO 1

AFM

4C



6C



Microscopia de fuerza atómica AFM de hidrogeles de PVA 4C y 6C

ANEXO 2

TERMOGRAMAS DSC

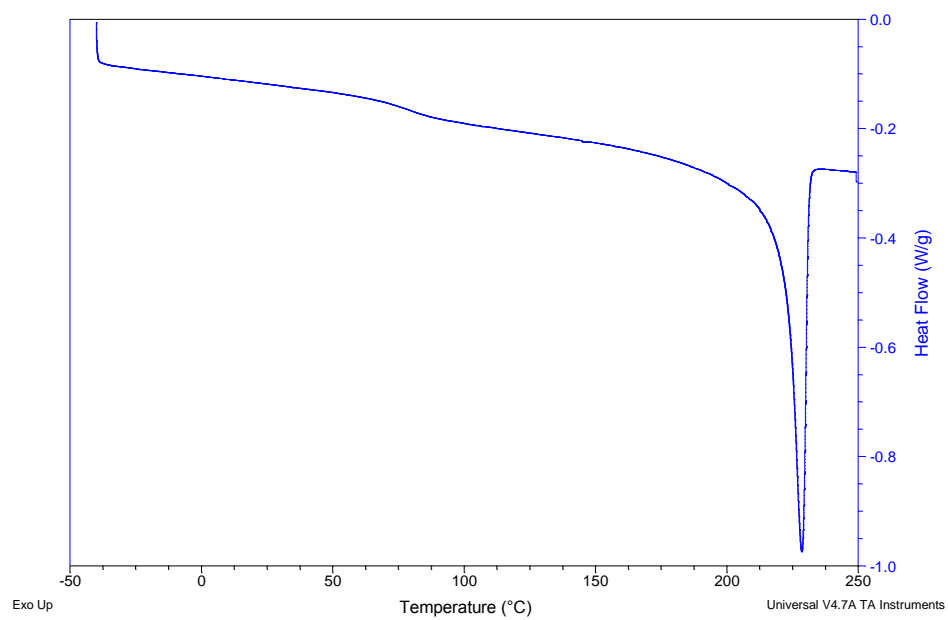
Sample: PVA 15% sin entrecruzar
Size: 10.3000 mg
Method: Isothermal for

DSC

File: F:\...HG-PVA15%-sin-entrecruzar.001

Run Date: 06-Jul-2011 10:40

Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

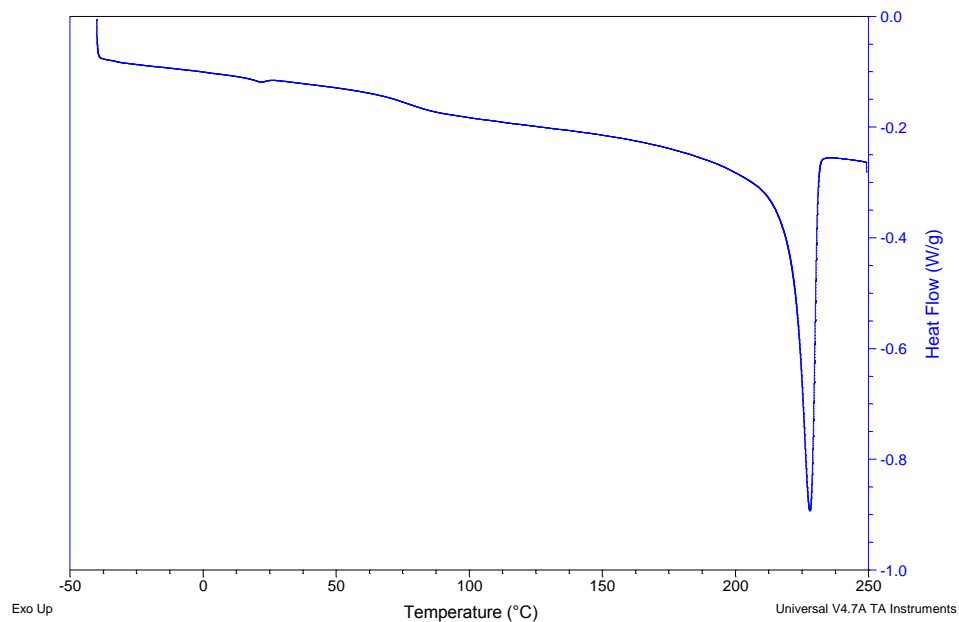


Sample: PVA 15%-4c
Size: 10.1000 mg
Method: Isothermal for

DSC

File: F:\...\Hidrogeles\HG-PVA15%-4c.002

Run Date: 01-Jul-2011 14:08
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

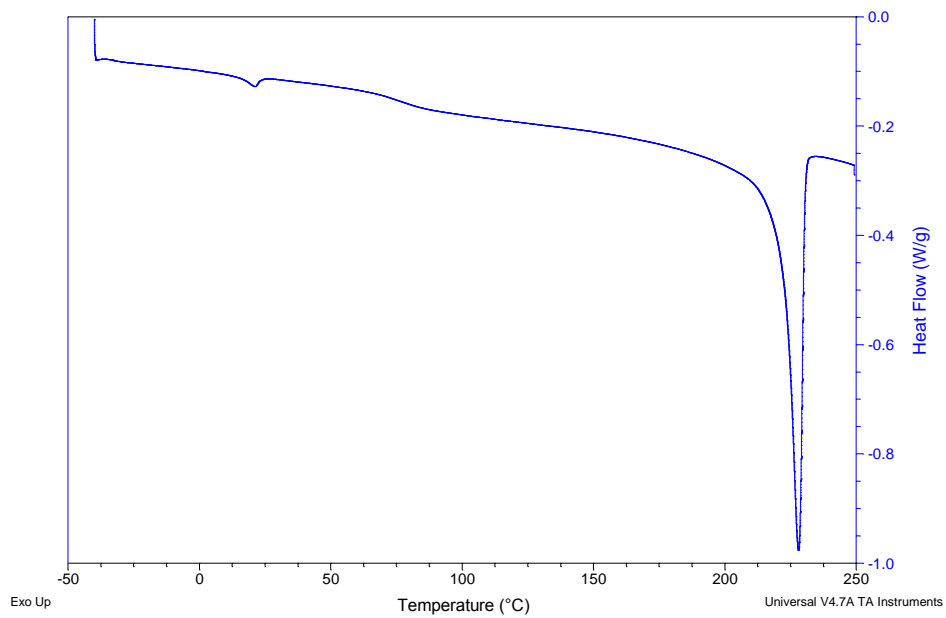


Sample: PVA 15%-6c
Size: 10.3000 mg
Method: Isothermal for

DSC

File: F:\...\Hidrogeles\HG-PVA15%-6c.002

Run Date: 29-Jun-2011 14:21
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

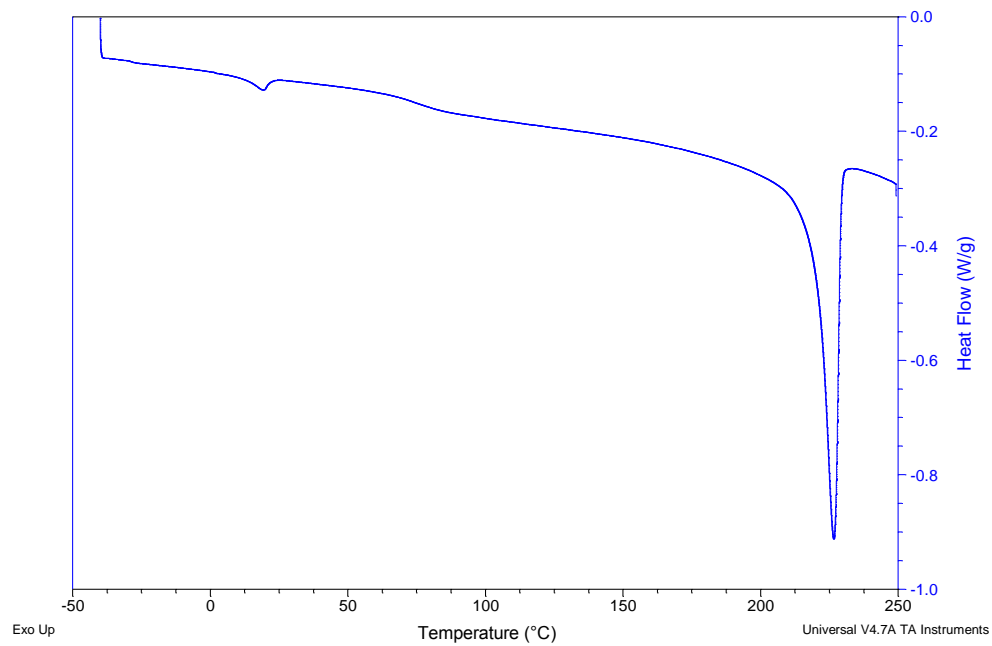


Sample: PVA 15%-8c
Size: 10.3000 mg
Method: isothermal for

DSC

File: F:\...\Hidrogeles\HG-PVA15%-8c.002

Run Date: 05-Jul-2011 14:04
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

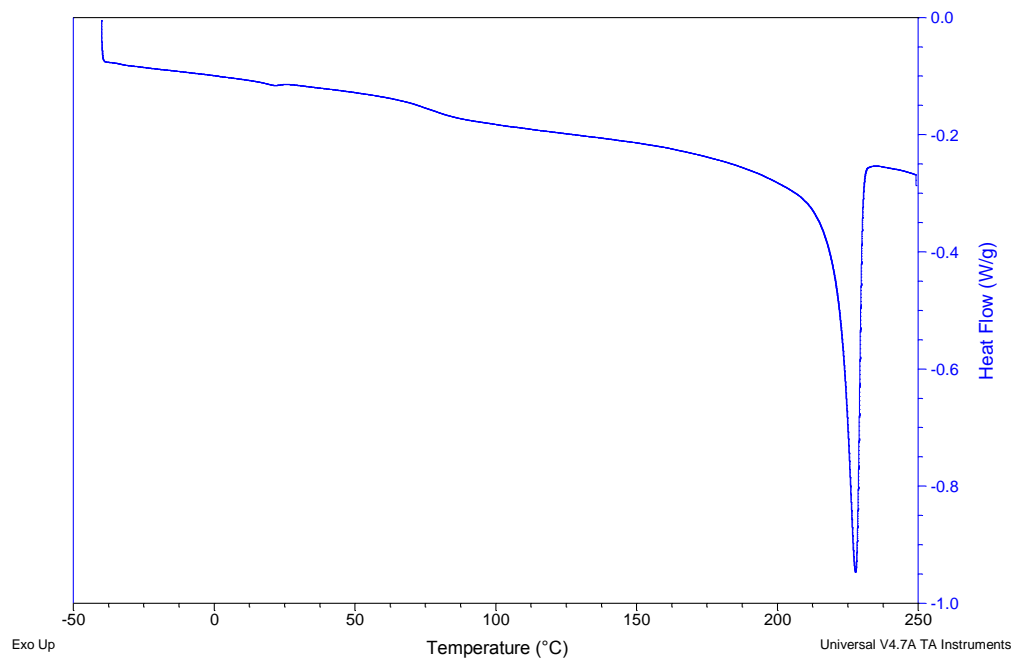


Sample: PVA 15%-12c
Size: 10.0000 mg
Method: Isothermal for

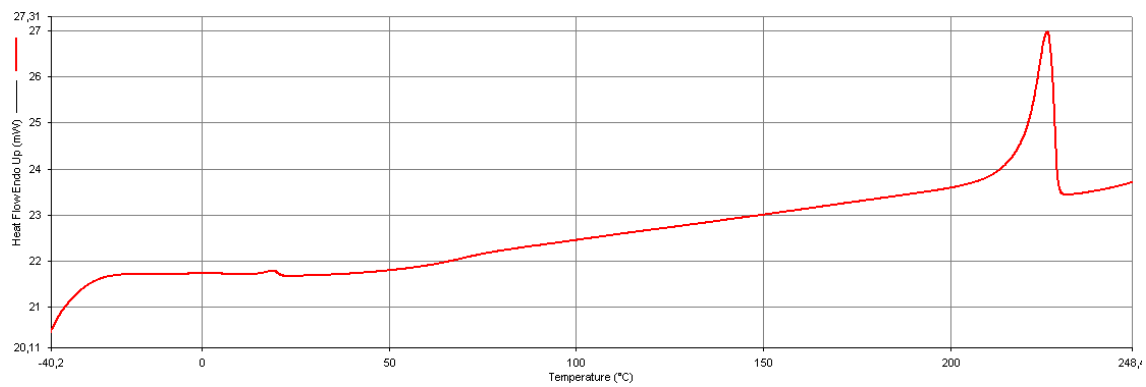
DSC

File: F:\...\Hidrogeles\HG-PVA15%-12c.001

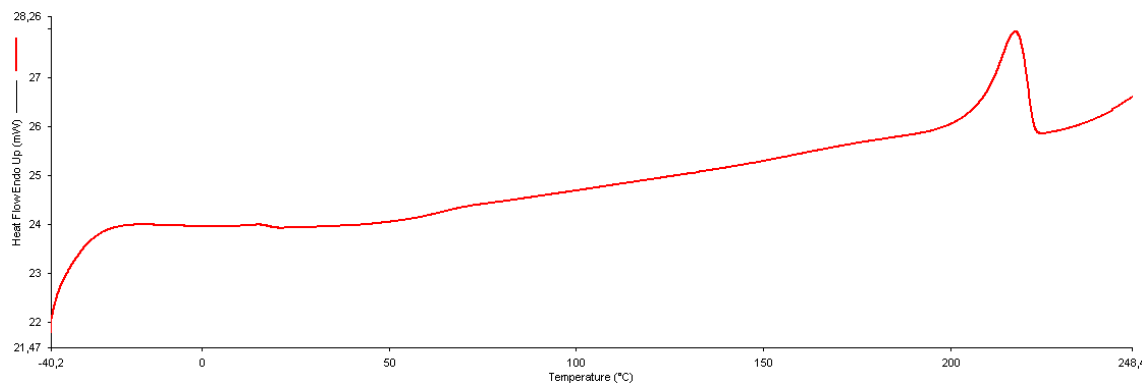
Run Date: 30-Jun-2011 14:20
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116



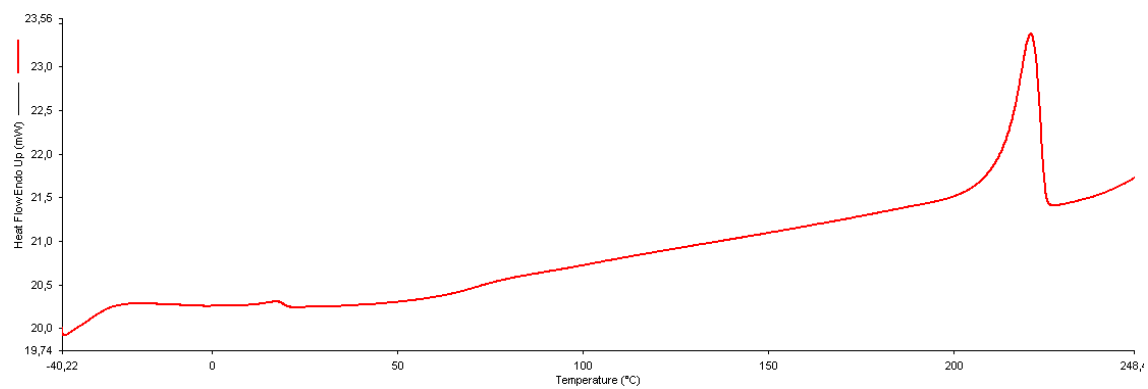
SC



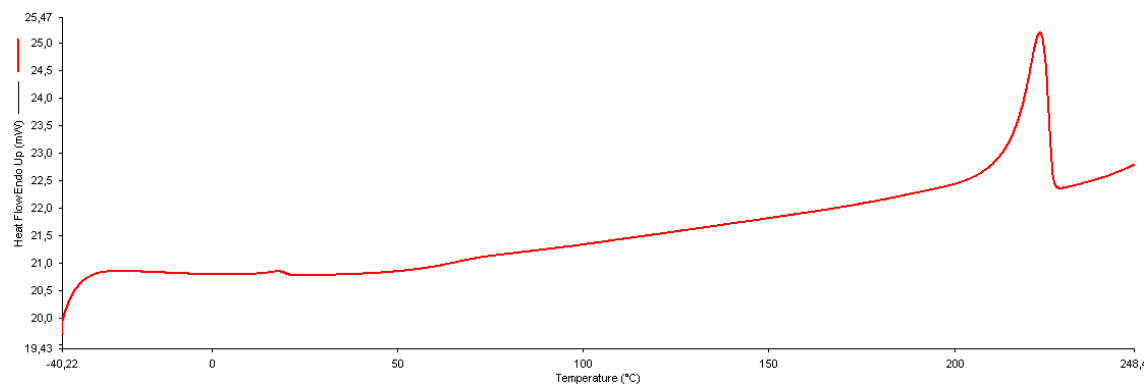
4C



6C

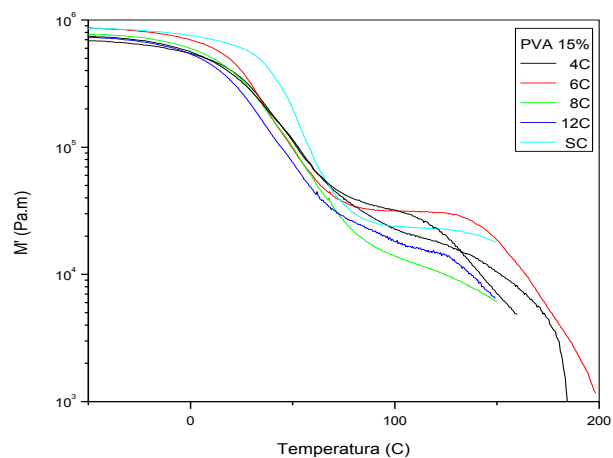


12C

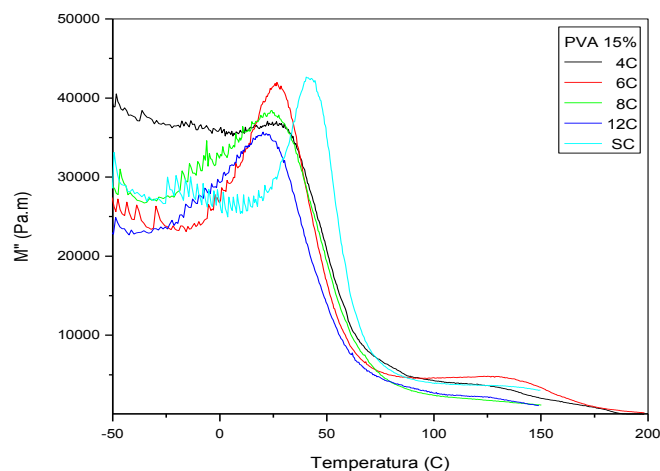


Calorimetría diferencial de barrido de muestras SC, 4C, 6C, 8C y 12C

ANEXO 3



a



b

Espectro termo-mecánico mostrando a) Módulos de almacenamiento M' y

b) Módulos de pérdida M'' para xerogeles de PVA.

Los valores del módulo de perdidas, M'' son menores comparados con los módulos de almacenamiento, M' , confirmando el carácter entrecruzado de las muestras y el predominio de la respuesta elástica,

ANEXO 4
PARÁMETROS DE AJUSTE DE LAS CURVAS

Muestra	Tempe- ratura (°C)	Ms	M ∞	α	γ	τ	R _a ² (%)	Prob(F)	Normal probabilit y plot of residuals (r)
4C	-50	0,0381	0,0860	0,7829	0,9839	0,0524	99,31	0,00001	0,979
	-45	0,0670	0,1179	0,7736	1	0,0047	99,27	0,00001	0,985
	-40	0,0825	0,1351	0,7687	1	0,0013	99,01	0,00001	0,985
	-35	0,0776	0,1310	0,7675	1	0,00066	98,65	0,00001	0,986
	20	0,9577	1	0,1472	0,1990	0,7155	96,51	0,00001	0,974
	25	0,046	0,08	0,3179	0,462		99,85		0,977
4C -F hasta 630	25	0,0434	0,08	0,2746	0,2616	0,3782	99,00	0,00001	0,978
4C hasta 1000 Hz	30	0,9627	1	0,3402	0,3235	0,3402	99,83	0,00001	0,978
6C	-50	0,0624	0,01430	0,7844	1	0,05168	98,90	0,00001	0,982
	-45	0,118	0,2048	0,7764	1	0,00509	98,98	0,00001	0,983
	-40	0,1412	0,2309	0,7734	1	0,00167	98,95	0,00001	0,977
	-35	0,1377	0,2291	0,7731	1	0,00084	98,76	0,00001	0,974
	20	0,0349	0,1	0	0,3061	1,8172	93,29	0,00001	0,976
	25 (f 1000 Hz)	0,0331	0,1	0,1482	0,3530	0,6258	96,11	0,00001	0,977
12C	-50	0,2535	0,3022	0,8247	1	0,0112	0,9436	0,00001	0,976
	-45	0,0830	0,1499	0,8262	1	0,0010	0,8697	0,00001	0,972
	-40	0,0746	0,1539	0,8677	1	0,0021	80,88	0,00001	0,975

Parámetros de ajuste para diferentes temperaturas de acuerdo al modelo H_N

ANEXO 5
ARTÍCULO DYNA